



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월30일
 (11) 등록번호 10-1913484
 (24) 등록일자 2018년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 41/16 (2006.01) C07C 327/26 (2006.01)
 C07C 41/42 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C07C 41/16 (2013.01)
 C07C 327/26 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-7028111
 (22) 출원일자(국제) 2015년03월19일
 심사청구일자 2016년10월10일
 (85) 번역문제출일자 2016년10월10일
 (65) 공개번호 10-2016-0131101
 (43) 공개일자 2016년11월15일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/058381
 (87) 국제공개번호 WO 2015/141811
 국제공개일자 2015년09월24일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2014-058909 2014년03월20일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2013241401 A*
 KR1020030008164 A*
 Tetrahedron Letters, Vol.30, No.9,
 pp.1073-1076, 1989
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다이킨 고교 가부시킴가이샤
 일본국 오사카시 기타구 나카자끼니시 2초메 4반
 12고우메다센터빌딩
 (72) 발명자
야마모토 유우키
 일본국 오사카후 셋츠시 니시히토츠야 1-1 다이킨
 고교 가부시킴가이샤 요도가와 세이사큐쇼 내
노세 마사토시
 일본국 오사카후 셋츠시 니시히토츠야 1-1 다이킨
 고교 가부시킴가이샤 요도가와 세이사큐쇼 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김예훈

(54) 발명의 명칭 **옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명의 과제는 디브로모디플루오로메탄 등의 독성이 높은 원료를 이용하지 않고, 간편한 공정에 의해서 분리가 곤란한 불순물을 거의 발생시키지 않고, 높은 수율로 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 데 있다. 티오노카복실산 에스테르(이것은 필요에 따라서 할로젠화 티오카르보닐 화합물과, 특정한 화합물을 반응시켜 얻을 수 있다)를 식: XF_n (식 중, X는 염소, 브롬 또는 요오드를 나타내고, 및 n은 1-5의 자연수를 나타낸다.)으로 표시되는 화합물과 반응시킴으로써, 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 양호한 수율로 얻을 수 있다. 또한, 필요에 따라서, 이것을 불산 화합물 등과 반응시킴으로써 양호한 수율로 방향환기 등의 각종 기를 도입할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07C 41/42 (2013.01)

C07C 43/225 (2013.01)

(72) 발명자

나미카와 다카시

일본국 오사카후 셋츠시 니시히토츠야 1-1 다이킨
고교 가부시키가이샤 요도가와 세이사큐쇼 내

노무라 다카시

일본국 오사카후 셋츠시 니시히토츠야 1-1 다이킨
고교 가부시키가이샤 요도가와 세이사큐쇼 내

이시하라 스미

일본국 오사카후 셋츠시 니시히토츠야 1-1 다이킨
고교 가부시키가이샤 요도가와 세이사큐쇼 내

요시야마 아사코

일본국 오사카후 셋츠시 니시히토츠야 1-1 다이킨
고교 가부시키가이샤 요도가와 세이사큐쇼 내

기시모토 마사유키

일본국 오사카후 셋츠시 니시히토츠야 1-1 다이킨
고교 가부시키가이샤 요도가와 세이사큐쇼 내

스야마 마코토

일본국 오사카후 셋츠시 니시히토츠야 1-1 다이킨
고교 가부시키가이샤 요도가와 세이사큐쇼 내

아다치 겐지

일본국 오사카후 셋츠시 니시히토츠야 1-1 다이킨
고교 가부시키가이샤 요도가와 세이사큐쇼 내

기시카와 요스케

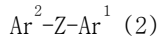
일본국 오사카후 셋츠시 니시히토츠야 1-1 다이킨
고교 가부시키가이샤 요도가와 세이사큐쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

일반식 (2):



(식 중,

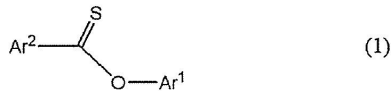
Ar^1 은 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기를 나타내고,

Ar^2 는 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 시클로알킬기, 플루오로알킬기, 알콕시기, 플루오로알콕시기, 할로겐 원자, $-\text{SF}_5$, 및 봉산기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 치환기를 하나 이상 가질 수 있는 알킬기를 나타내고, 및

Z는, 기: $-\text{CF}_2-\text{O}-$ 를 나타낸다.)

로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법으로서,

일반식 (1):



(식 중,

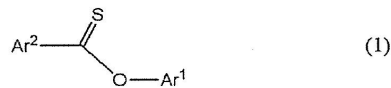
Ar^1 및 Ar^2 는, 상기와 동일하다.)

로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를, 식: XF_n (X는 염소, 브롬, 또는 요오드이며, 및 n은 1~5의 자연수이다.)으로 표시되는 화합물과 반응시키는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

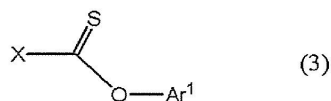
상기 일반식 (1):



(식 중, Ar^1 및 Ar^2 는 상기와 동일)

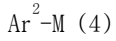
로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 얻는 공정으로서,

일반식 (3):



(식 중, Ar^1 은 상기와 동일하며, X는 할로겐 원자를 나타낸다)

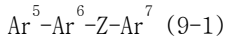
으로 표시되는 할로겐화 티오카르보닐 화합물을, 일반식 (4):



(식 중, Ar^2 는 상기와 동일하며, M은 알칼리 금속, 1가의 구리, 또는 기: $-\text{MgY}^1$ (Y^1 은 할로젠 원자이다)이다)로 표시되는 화합물과 반응시키는 공정을 더 포함하는, 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법.

청구항 3

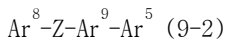
일반식 (9-1):



(식 중, Ar^5 는 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이며, Ar^6 은, 치환기를 가질 수 있는 2가의 탄화수소기이며, Ar^7 은, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이며, Z는 기: $-\text{CF}_2\text{-O}$ 이다.)

로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물, 또는

일반식 (9-2):

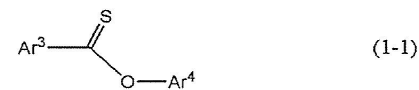


(식 중, Ar^5 및 Z는 상기와 동일하며, Ar^9 는, 치환기를 가질 수 있는 2가의 탄화수소기이며, Ar^8 은, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이다.)

로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법으로서

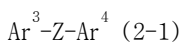
반응 공정 (I):

일반식 (1-1):



(식 중, Ar^3 및 Ar^4 는, 한쪽이, 할로젠 원자를 치환기로서 갖는 기, 또는 할로젠 원자, 또는 붕산기를 치환기로서 갖는 기이며, 다른쪽이, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이다.)

로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를, 식: XF_n (X는 염소, 브롬, 또는 요오드이며, 및 n은 1~5의 자연수이다.)으로 표시되는 화합물과 반응시켜, 일반식 (2-1):



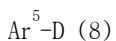
(식 중, Ar^3 , Ar^4 , 및 Z는 상기와 동일하다.)

로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 얻는 공정, 및

반응 공정 (II):

반응 공정 (I)에서 얻어진 일반식 (2-1)로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을,

일반식 (8):



(식 중, D는, 일반식 (2-1)로 표시되는 화합물이, 할로젠 원자를 치환기로서 갖는 기, 또는 할로젠 원자를 갖는 화합물인 경우에는, 붕산기를 나타내고, 일반식 (2-1)로 표시되는 화합물이 붕산기를 갖는 화합물인 경우에는,

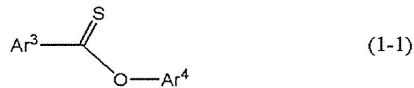
할로젠 원자를 치환기로서 갖는 기, 또는 할로젠 원자를 나타낸다. Ar⁵는, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기를 나타낸다.)

로 표시되는 화합물과 반응시켜, 상기 일반식 (9-1) 또는 일반식 (9-2)로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 얻는 공정을 포함하는 방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

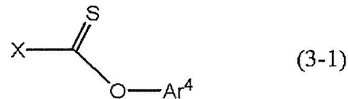
또한, 상기 일반식 (1-1):



(식 중, Ar³ 및 Ar⁴는 상기와 동일)

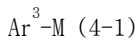
로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 얻는 공정으로서,

일반식 (3-1):



(식 중, Ar⁴는 상기와 동일하며, X는 할로젠 원자를 나타낸다)

로 표시되는 할로겐화 티오카르보닐 화합물과, 일반식 (4-1):



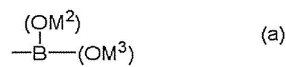
(식 중, Ar³은 상기와 동일하며, M은 알칼리 금속, 1가의 구리, 또는 기: -MgY¹(Y¹은 할로젠 원자이다)이다)

로 표시되는 화합물과 반응시키는 공정을 포함하는, 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법.

청구항 5

청구항 3 또는 청구항 4에 있어서,

붕산기가, 하기 식 (a)



(식 중, M² 및 M³은, 동일 또는 상이하하며, 각각, 수소 원자, 저급 알킬기, 또는 1가 금속 원자를 나타낸다. 혹은, M²와 M³은, 서로 결합하여, 2가의 지방족 탄화수소기를 형성하며, 붕소 원자와 함께 환상 구조를 형성해도 된다.)

로 표시되는 기인, 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

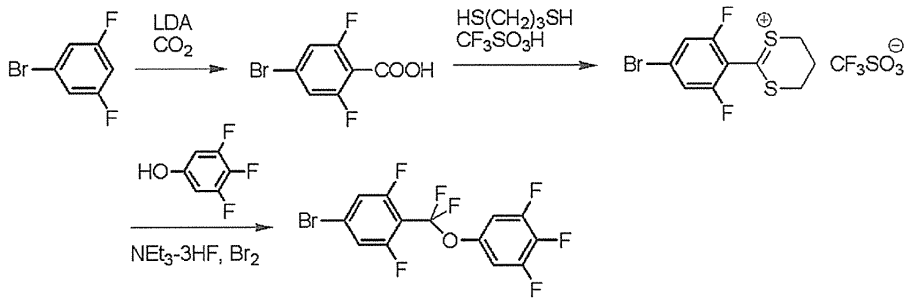
[0001] 본 발명은, 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물은, 액정 재료, 의약품, 이들의 중간체 등으로서 유용한 화합물이며,

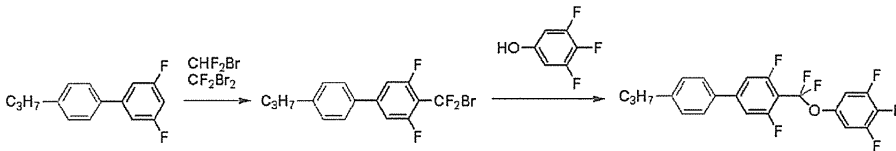
각종 제조 방법이 검토되고 있다.

[0003] 예를 들면, 하기 특허문헌 1에는, 액정 재료 등의 중간체로서 유용한 물질인, 말단에 할로겐 원자를 갖는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법으로서, 하기 공정으로 이루어지는 방법이 기재되어 있다.



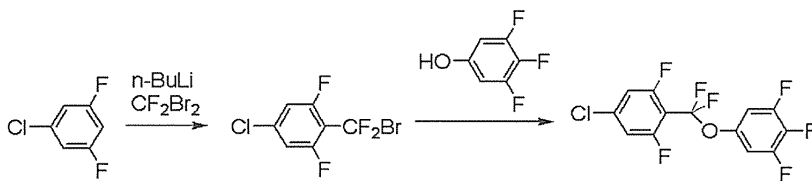
[0004] 그러나, 이 방법은, 3공정을 필요로 하기 때문에 제조 공정이 번잡하고, 게다가 중간 생성물의 안정성이 뒤떨어져, 취급이 어렵다는 문제점이 있다.

[0006] 하기 특허문헌 2에는, 말단에 저급 알킬기를 갖는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법으로서, 하기 공정으로 이루어지는 방법이 기재되어 있다.



[0007] 이 방법은, 반응 물질로서, 고가이며 독성이 높은 디브로모디플루오로메탄, 및 오존 파괴 계수가 높은 기체 성분인 브로모디플루오로메탄을 이용하기 때문에, 반응시의 취급이 어렵고, 게다가, 수율이 낮아 다량의 부생물의 제거가 필요하다.

[0009] 하기 특허문헌 3에는, 말단에 할로겐 원자를 갖는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법으로서, 하기 공정으로 이루어지는 방법이 기재되어 있다.



[0010] 그러나, 이 방법에 대해서도, 고가이고 독성이 높은 디브로모디플루오로메탄을 사용한다는 문제가 있는데다가, 수율이 낮아, 다량의 부생물의 제거가 필요해져, 공업적인 실시에는 더욱 개선이 요망된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본국 특허 공표 2003-525286호 공보
- (특허문헌 0002) 일본국 특허 공개 2003-261478호 공보
- (특허문헌 0003) 일본국 특허 공개 2013-241401호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은, 상기한 종래 기술의 현상황을 감안하여 이루어진 것이며, 그 주된 목적은, 디브로모디플루오로메탄

등의 취급이 어려운 원료를 이용하지 않고, 간편한 공정에 의해서, 분리가 곤란한 불순물을 발생시키지 않고, 높은 수율로 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자는, 상기한 목적을 달성하기 위해서 예의 연구를 거듭해 왔다. 그 과정에 있어서, 티오노카복실산 에스테르와 같은 특성의 화합물을 원료로서 이용하고, 이것을 식: XF_n (식 중, X는 염소, 브롬, 또는 요오드를 나타내고, 및 n은 1~5의 자연수를 나타낸다.)으로 표시되는 화합물(본 명세서 중, 상기 화합물을 단순히 불소화제 XF_n 이라고 칭하는 경우가 있다.)과 반응시키는 방법에 의하면, 분리가 곤란한 불순물의 생성을 억제하여, 간단한 정제 공정에 의해서, 고순도의 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 양호한 수율로 얻는 것이 가능해지는 것을 발견했다.

[0015] 본 발명자는, 또한, 이 방법에서 원료로서 이용하는 티오노카복실산 에스테르에 대해서, 할로겐화 티오카르보닐 화합물을 원료로서 이용하고, 이것을 특성의 화합물과 반응시키는 방법에 의하면, 비교적 안전한 원료를 이용하여, 온화한 반응 조건으로, 상기 티오노카복실산 에스테르를 양호한 수율로 얻는 것이 가능한 것을 발견했다. 본 발명자는, 또한, 상기 반응을 상기한 불소화제 XF_n (예, 5불화요오드)에 의한 불소화 반응과 조합함으로써, 안전성이 높은 원료를 이용하여, 비교적 간단한 반응 공정에 의해서, 분리가 곤란한 불순물을 발생시키지 않고, 고수율로 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 제조하는 것이 가능해지는 것을 발견했다.

[0016] 본 발명자는, 또한, 이 방법으로 얻어지는 화합물은, 그 자체가, 액정 재료 등으로서 유용한 화합물인 것을 발견했다. 본 발명자들은, 또한, 이 방법으로 얻어지는, 반응성을 갖는 원자 또는 기를 갖는 화합물은, 또한, 특성의 방향족 봉산 화합물과 반응시키는 방법에 의해서, 양호한 수율로 방향환기 등의 각종의 기가 도입될 수 있고, 따라서, 의약품, 액정 재료 등으로서 유용한 각종의 화합물 등으로 변환 가능한 것을 발견했다.

[0017] 본 발명은, 이들 지견에 의거해 더욱 검토를 거듭한 결과, 완성된 것이다.

[0018] 즉, 본 발명은, 하기의 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0019] 항 1.

[0020] 일반식 (2):



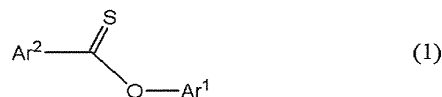
[0022] (식 중,

[0023] Ar^1 및 Ar^2 는, 동일 또는 상이하며, 각각 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기를 나타내고, 및

[0024] Z는, 기: $-CF_2-O-$ 를 나타낸다.)

[0025] 로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법으로서,

[0026] 일반식 (1):

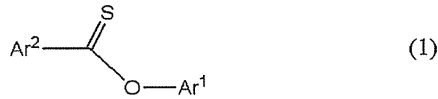


[0028] (식 중, Ar^1 및 Ar^2 는, 상기와 동일하다.)

[0029] 로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를, 식: XF_n (식 중, X는 염소, 브롬, 또는 요오드를 나타내고, 및 n은 1~5의 자연수를 나타낸다.)으로 표시되는 화합물과 반응시키는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

[0030] 항 2.

[0031] 또한, 상기 일반식 (1):

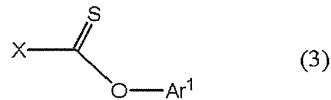


[0032]

[0033] (식 중, Ar¹ 및 Ar²는 상기와 동일)

[0034] 로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 얻는 공정으로서,

[0035] 일반식 (3):



[0036]

[0037] (식 중, Ar¹은 상기와 동일하며, X는 할로젠 원자를 나타낸다)

[0038] 으로 표시되는 할로젠화 티오카르보닐 화합물을, 일반식 (4):

[0039] Ar²-M (4)

[0040] (식 중, Ar²는 상기와 동일하며, M은 알칼리 금속, 1가의 구리, 또는 기: -MgY¹(Y¹은 할로젠 원자이다)이다)

[0041] 로 표시되는 화합물과 반응시키는 공정을 포함하는, 상기 항 1에 기재된 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법.

[0042] 항 3.

[0043] 일반식 (9-1):

[0044] Ar⁵-Ar⁶-Z-Ar⁷ (9-1)

[0045] (식 중, Ar⁵는 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이며, Ar⁶은, 치환기를 가질 수 있는 2가의 탄화수소기이며, Ar⁷은, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이며, Z는 기: -CF₂-O-이다.)

[0046] 로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물, 또는

[0047] 일반식 (9-2):

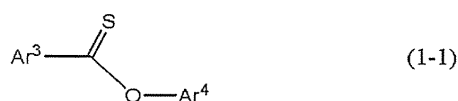
[0048] Ar⁸-Z-Ar⁹-Ar⁵ (9-2)

[0049] (식 중, Ar⁵ 및 Z는 상기와 동일하며, Ar⁹는, 치환기를 가질 수 있는 2가의 탄화수소기이며, Ar⁸은, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이다.)

[0050] 로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법으로서,

[0051] 반응 공정 (I):

[0052] 일반식 (1-1):

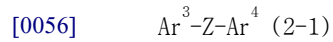


[0053]

[0054] (식 중, Ar³ 및 Ar⁴는, 한쪽이, 붕산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자를 치환기로서 갖는 기, 또는 붕산기를 치환기로서 갖는 기이며, 다른쪽이, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알

킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이다.)

[0055] 로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를, 식: XF_n (식 중, X는 염소, 브롬, 또는 요오드를 나타내고, 및 n은 1~5의 자연수를 나타낸다.)으로 표시되는 화합물과 반응시켜, 일반식 (2-1):



[0057] (식 중, Ar^3 , Ar^4 , 및 Z는 상기와 동일하다.)

[0058] 로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 얻는 공정, 및

[0059] 반응 공정 (II):

[0060] 반응 공정 (I)에서 얻어진 일반식 (2-1)로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을, 일반식 (8):

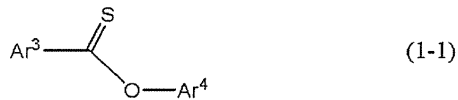


[0062] (식 중, D는, 일반식 (2-1)로 표시되는 화합물이, 붕산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자를 갖는 화합물인 경우에는, 붕산기를 나타내고, 일반식 (2-1)로 표시되는 화합물이 붕산기를 갖는 화합물인 경우에는, 붕산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기를 나타낸다. Ar^5 는, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기를 나타낸다.)

[0063] 로 표시되는 화합물과 반응시켜, 상기 일반식 (9-1) 또는 일반식 (9-2)로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 얻는 공정을 포함하는 방법.

[0064] 항 4.

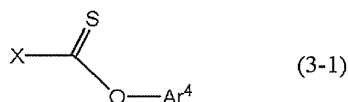
[0065] 또한, 일반식 (1-1):



[0067] (식 중, Ar^3 및 Ar^4 는 상기와 동일)

[0068] 로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 얻는 공정으로서,

[0069] 일반식 (3-1):



[0071] (식 중, Ar^4 는 상기와 동일하며, X는 할로젠 원자를 나타낸다)

[0072] 로 표시되는 할로겐화 티오카르보닐 화합물과,

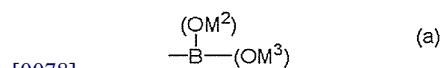
[0073] 일반식 (4-1):



[0075] (식 중, Ar^3 은 상기와 동일하며, M은 알칼리 금속, 1가의 구리, 또는 기: $-MgY^1$ (Y^1 은 할로젠 원자이다)이다)

[0076] 로 표시되는 화합물과 반응시키는 공정을 포함하는, 상기 항 3에 기재된 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법.

[0077] 항 5. 붕산기가, 하기 식 (a)



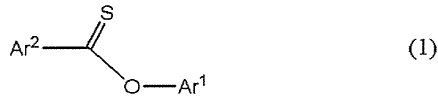
[0079] (식 중, M^2 및 M^3 은, 동일 또는 상이하며, 각각, 수소 원자, 저급 알킬기, 또는 1가 금속 원자를 나타낸다. 혹은, M^2 와 M^3 은, 서로 결합하여, 2가의 지방족 탄화수소기를 형성하며, 붕소 원자와 함께 환상 구조를 형성해드 된다.)

[0080] 로 표시되는 기인, 상기 항 3 또는 4에 기재된 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법.

[0081] 이하, 본 발명의 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 제조 방법에 대해서, 구체적으로 설명한다.

[0082] (1) 티오노카복실산 에스테르의 불소화 반응 공정

[0083] 본 발명에서는, 하기 일반식 (1)



[0084] (식 중,

[0086] Ar^1 및 Ar^2 는, 동일 또는 상이하며, 각각 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이다.)

[0087] 로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 원료로서 이용하고, 이것을 불소화제 XF_n 과 반응시킴으로써,

[0088] 일반식 (2):



[0090] (식 중, Ar^1 및 Ar^2 는 상기와 동일하며, Z는 기: $-\text{CF}_2-\text{O}-$ 이다.)

[0091] 로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물

[0092] 을 얻을 수 있다.

[0093] 불소화제 XF_n 으로는, IF_5 , BrF_3 , 및 ClF_3 가 예시된다. 불소화제 XF_n 은, 특히 바람직하게는 IF_5 이다.

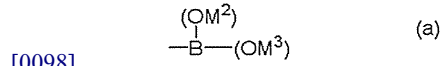
[0094] 이 방법에 의하면, 상기 일반식 (1)로 표시되는 티오노카복실산 에스테르와 같은 특정의 화합물을 원료로서 이용하고, 이것을 불소화제 XF_n (특히 바람직하게는, 5불화요오드(IF_5))과 같은 특정의 불소화제로 불소화함으로써, 분리가 어려운 불순물의 생성을 억제하여, 고순도의 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 양호한 수율로 얻을 수 있다. 게다가, 불소화제로서 이용하는 5불화요오드는, 폭발성이 없는 비점 100.5°C , 융점 9.4°C 의 취급하기 쉬운 액체이며, 공업적으로 유용한 불소화제이다.

[0095] 상기 일반식 (1)에 있어서, Ar^1 및 Ar^2 로 나타내는 기 중에서, 치환기를 가질 수 있는 방향환기로는, 치환기를 가질 수 있는 페닐기, 치환기를 가질 수 있는 나프틸기, 치환기를 가질 수 있는 피리디닐기 등을 예시할 수 있다. 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기에 있어서의 시클로알킬기로는, 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 시클로부틸기 등의 탄소수 4-6의 시클로알킬기를 예시할 수 있다. 치환기를 가질 수 있는 알킬기에 있어서의 알킬기로는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펀틸, n-헥실, 이소헥실, 3-메틸펜틸기 등의 탄소수 1-6의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 예시할 수 있다. 이들 각 기에 있어서의 치환기는, 후술하는 불소화제 XF_n (특히 바람직하게는, 5불화요오드)에 의한 불소화 반응에 대해 불활성인 치환기이면 특별히 한정은 없다. 또, 상기 일반식 (1)로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를, 후술하는 일반식 (3)으로 표시되는 할로겐화 티오카르보닐 화합물과 일반식 (4)로 표시되는 화합물의 반응으로 제작하는 경우에는, 이 반응에 대해서도 불활성인 치환기이면 된다. 이와 같은 치환기의 구체예로는, 알킬기, 시클로알킬기, 플루오로알킬기, 알콕시기, 플루오로알콕시기, 방향환기, 할로겐 원자, $-\text{SF}_5$, 붕산기 등을 예시할 수 있다. 본 명세서 중, 치환기의 수는, 1개, 또는 그 이상일 수 있다. 본 명세서 중, 「저급」이란, 탄소수가 6 정도 이하인 것을 의미할 수 있다.

[0096] 이들 중에서, 알킬기 및 시클로알킬기로는, 상기한 각 기와 동일한 기를 예시할 수 있다. 플루오로알킬기로는,

탄소수 1~6 정도의 직쇄상 또는 분기쇄상의 저급 알킬기의 수소 원소의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 플루오로알킬기를 예시할 수 있다. 알콕시기로는, 탄소수 1~6 정도의 직쇄상 또는 분기쇄상의 저급 알콕시기를 예시할 수 있다. 플루오로알콕시기로는, 탄소수 1~6 정도의 직쇄상 또는 분기쇄상의 저급 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 플루오로알콕시기를 예시할 수 있다. 치환기로서의 방향환기로는, 페닐기, 나프틸기 등을 예시할 수 있고, 이들 방향환기는, 또한 반응에 대해 불활성인 치환기를 가져도 된다.

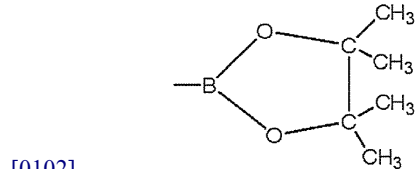
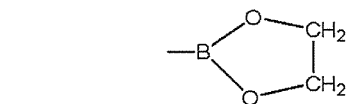
[0097] 붕산기는, 하기 식 (a)



[0099] 로 표시되는 기이다. 상기 붕산기에 있어서, M^2 및 M^3 은, 동일 또는 상이하하며, 각각, 수소 원자, 저급 알킬기, 또는 1가 금속 원자를 나타낸다. 또한, M^2 와 M^3 은, 서로 결합하여, 2가의 지방족 탄화수소기를 형성하며, 붕소 원자와 함께 환상 구조를 형성해도 된다. 이와 같은 2가의 지방족 탄화수소기로는, 탄소수 2~6 정도의 직쇄상 또는 분기쇄상의 지방족 탄화수소기를 예시할 수 있다.

[0100] 상기 식 (a)로 표시되는 붕산기에 있어서, M^2 및 M^3 으로 표시되는 원자 또는 기 중에서, 저급 알킬기로는, 상기한 치환기로서의 알킬기와 동일한 기를 예시할 수 있다. 1가 금속 원자로는, Na, K, Li 등의 알칼리 금속을 예시할 수 있다.

[0101] M^2 와 M^3 이 결합하여, 2가의 지방족 탄화수소기가 되는 경우에, (a)로 표시되는 붕산기의 구체예로는, 하기 식으로 표시되는 기를 예시할 수 있다.



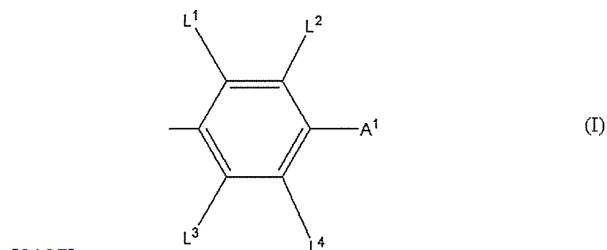
[0102]

[0103] 상기한 각 기는, 예를 들면, 붕산과 에틸렌글리콜 또는 피나콜을 반응시킴으로써 용이하게 얻을 수 있다.

[0104] 또한, 치환기로서 붕산기를 갖는 화합물을 원료로 하는 경우에는, 일부가 탈수 축합한 상태가 되는 경우가 있지만, 본 발명은, 이와 같은 축합체의 상태의 화합물, 예를 들면, 3량체 등을 원료로서 이용해도 된다.

[0105] 본 발명에서는, Ar^1 및 Ar^2 로는, 각각, 치환기를 가질 수 있는 방향환기가 바람직하다.

[0106] 상기한 Ar^1 로 표시되는 기 중에서, 치환기를 가질 수 있는 방향환기의 구체예로는, 하기 일반식 (I):



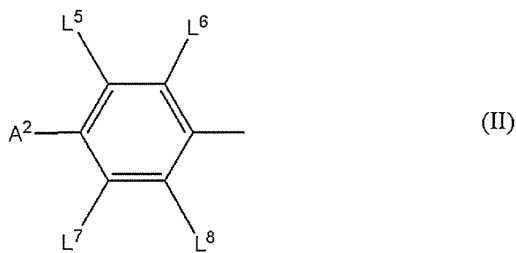
[0108] 로 표시되는 기를 예시할 수 있다. 상기 일반식 (I)에 있어서, L^1 ~ L^4 는, 동일 또는 상이하하며, 각각, 수소 원자, 불소 원자, 또는 저급 알킬기를 나타낸다. 이들 기 중에서, 저급 알킬기로는, 상기한 Ar^1 및 Ar^2 에 있어서의 저급 알킬기와 동일한 기를 예시할 수 있다. A^1 은, 수소 원자, 불소 원자, 알콕시기, 플루오로알킬기, 플루오로

알콕시기 또는 SF₅를 나타낸다. 이들 중에서, 알콕시기, 플루오로알킬기 및 플루오로알콕시기로는, 상기한 Ar¹ 및 Ar²에 있어서의 각 기와 동일한 기를 예시할 수 있다.

[0109] 상기 일반식 (I)에 있어서, 벤젠환에 있어서의 L¹~L⁴와 A¹의 치환 위치는, 일반식 (I)에 기재한 위치로 한정되지 않고, 벤젠환 상의 임의의 위치일 수 있다.

[0110] 상기한 일반식 (I)로 표시되는 기의 예로는, 페닐기, 2-플루오로페닐기, 3-플루오로페닐기, 4-플루오로페닐기, 2,3-디플루오로페닐기, 2,4-디플루오로페닐기, 2,5-디플루오로페닐기, 2,6-디플루오로페닐기, 3,4-디플루오로페닐기, 3,5-디플루오로페닐기, 2,3,4-트리플루오로페닐기, 2,3,5-트리플루오로페닐기, 2,3,6-트리플루오로페닐기, 2,4,5-트리플루오로페닐기, 2,4,6-트리플루오로페닐기, 3,4,5-트리플루오로페닐기, 4-트리플루오로메틸페닐기, 3,5-디플루오로-4-트리플루오로메틸페닐기, 4-메톡시페닐기, 3,5-디플루오로-4-메톡시페닐기, 4-(트리플루오로메톡시)페닐기, 3,5-디플루오로-4-(트리플루오로메톡시)페닐기, 4-(펜타플루오로술폴라닐) 페닐기, 등을 들 수 있다.

[0111] Ar²로 표시되는 기 중에서, 치환기를 가질 수 있는 방향환기의 구체예로는, 하기 일반식 (II):



[0112] 로 표시되는 기를 예시할 수 있다. 상기 일반식 (II)에 있어서, L⁵~L⁸은, 동일 또는 상이하하며, 각각, 수소 원자, 불소 원자, 또는 저급 알킬기를 나타낸다. 이들 기 중에서, 저급 알킬기로는, 상기한 Ar¹ 및 Ar²에 있어서의 저급 알킬기와 동일한 기를 예시할 수 있다. A²는, 할로젠 원자, 저급 알킬기, 시클로알킬기, 또는 방향환기를 나타내고, 시클로알킬기 및 방향환기는, 또한, 치환기로서, 저급 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 방향환기 등을 가져도 된다. 이들 기 중에서, 할로젠 원자로는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 예시할 수 있고, 저급 알킬기로는 상기한 Ar¹ 및 Ar²에 있어서의 저급 알킬기와 동일한 기를 예시할 수 있다. 방향환기로는, 페닐기, 나프틸기 등을 예시할 수 있고, 치환기를 가질 수 있는 방향환기로는, 치환기로서 저급 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠 원자, 페닐기 등을 갖는 방향환기를 예시할 수 있고, 치환기로서의 페닐기는, 또한, 치환기로서 할로젠 원자를 가져도 된다. 이들 기에 있어서의 저급 알킬기, 시클로알킬기, 할로젠 원자는, Ar¹ 및 Ar²에 있어서의 각 기와 동일한 기이다.

[0114] 상기 일반식 (II)에 있어서, 벤젠환에 있어서의 L⁵~L⁸과 A²의 치환 위치는, 일반식 (II)에 기재한 위치에 한정되지 않고, 벤젠환의 임의의 위치로 할 수 있다.

[0115] 상기 일반식 (II)로 표시되는 기의 구체예로는, 페닐기, 2,6-디플루오로페닐기, 4-메틸페닐기, 4-에틸페닐기, 4-프로필페닐기, 4-부틸페닐기, 4-펜틸페닐기, 4-헥실페닐기, 4-시클로부틸페닐기, 4-시클로펜틸페닐기, 4-시클로헥실페닐기, 4-(4-프로필시클로헥실)페닐기, 비페닐기, 3,5-디플루오로비페닐기, 4'-메틸비페닐기, 4'-에틸비페닐기, 4'-프로필비페닐기, 4'-부틸비페닐기, 4'-펜틸비페닐기, 4'-헥실비페닐기, 4'-시클로헥실비페닐기, 터페닐기, 2,6-디플루오로터페닐기, 4-클로로페닐기, 4-브로모페닐기, 4-요오도페닐기, 4-클로로-2-플루오로페닐기, 4-브로모-2-플루오로페닐기, 4-요오도-2-플루오로페닐기, 4-클로로-2,6-디플루오로페닐기, 4-브로모-2,6-디플루오로페닐기, 4-요오도-2,6-디플루오로페닐기, 4'-클로로비페닐기, 4'-브로모비페닐기, 4'-요오도비페닐기, 4'-클로로-3-플루오로비페닐기, 4'-브로모-3-플루오로비페닐기, 4'-요오도-3-플루오로비페닐기, 4'-클로로-3,5-디플루오로비페닐기, 4'-브로모-3,5-디플루오로비페닐기, 4'-요오도-3,5-디플루오로비페닐기 등을 예시할 수 있다.

[0116] Ar¹이 상기 일반식 (I)로 표시되는 기이며, Ar²가 상기 일반식 (II)로 표시되는 기인 아릴티오노카복실산 아릴에

스테르를 원료로 하는 경우에는, 특히, 후술하는 조건으로 불소화제 XF_n (특히 바람직하게는, 5불화요오드)에 의한 불소화를 행하는 경우에는, 분리가 곤란한 불순물은 생기기 어렵고, 및 컬럼 크로마토그래피, 재결정 등의 통상의 분리 수단에 의해서 간단하게 정제할 수 있어, 고순도의 목적물을 용이하게 얻을 수 있다.

[0117] 상기 반응에 있어서, 불소화제 XF_n (특히 바람직하게는, 5불화요오드(IF_5))의 사용량은, 일반식 (1)로 표시되는 티오노카복실산 에스테르 1몰에 대해, 0.2몰~20몰 정도로 하는 것이 바람직하고, 0.3몰~5몰 정도로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.4몰~2몰 정도로 하는 것이 더욱 바람직하다. 반응 온도에 대해서는 특별히 한정적이지는 않지만, 통상, $-20^{\circ}C \sim 200^{\circ}C$ 정도, 바람직하게는 $0^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ 정도로 하면 된다.

[0118] 반응 시간은, 반응 조건에 따라서 상이하므로, 일률적으로 규정할 수 없지만, 통상, 5분간~300시간 정도의 범위이다.

[0119] 반응 용매는 필요에 따라서 사용하면 되는데, 사용하는 것이 바람직하다. 반응 용매로는, 펜탄, 헥산, 헵탄, 시클로헥산, 석유 에테르 등의 지방족 용매, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로포름, 플루오로트리클로로메탄, 1,1,2-트리클로로트리플루오로에탄, 2-클로로-1,2-디브로모-1,1,2-트리플루오로에탄, 1,2-디브로모헥사플루오로프로판, 1,2-디브로모테트라플루오로에탄, 1,1-디플루오로테트라클로로에탄, 1,2-디플루오로테트라클로로에탄, 헵타플루오로-2,2,3-트리클로로부탄, 1,1,1,3-테트라클로로테트라플루오로프로판, 1,1,1-트리클로로펜타플루오로프로판, 1,1,1-트리클로로트리플루오로에탄, 폴리클로로트리플루오로에틸렌 등의 할로겐화 지방족 용매, 포름산메틸, 포름산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸, 프로피온산메틸, γ -부티로락톤, 프로필렌카보네이트 등의 에스테르 용매, 아세토니트릴, 프로피오니트릴 등의 니트릴 용매, 벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 디클로로벤젠, 플루오로벤젠, 니트로벤젠 등의 방향족 용매, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 4-메틸테트라히드로피란, 모노글라임, 디글라임 등의 에테르 용매, N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸술폭사이드(DMSO), 물, 니트로메탄, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 1-메틸-2-피롤리딘, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘(DMI), 테트라메틸우레아, 1,3-디메틸프로필렌우레아, 헥사메틸포스포르아미드(HMPA) 등을 들 수 있고, 단독 혹은 임의의 2종 이상의 혼합물로서 이용된다.

[0120] 본 발명에서는, 특히, 일반식 (1)로 표시되는 티오노카복실산 에스테르와 5불화요오드의 반응을, 유기 염기 및 HF 중 적어도 한쪽의 존재하에서 행하는 것이 바람직하고, 유기 염기 및 HF의 양쪽의 존재하에서 행하는 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 일반식 (2):



[0122] (식 중, Ar^1 , Ar^2 , 및 Z는 상기와 동일하다.)로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물의 수율을 크게 향상시킬 수 있다.

[0123] 유기 염기로는, 지방족 아민(제1급 아민, 제2급 아민, 제3급 아민), 지환식 아민(제2급 아민, 제3급 아민), 방향족 아민(제1급 아민, 제2급 아민, 제3급 아민), 복소환식 아민 등을 이용할 수 있다. 이들 유기 염기는, 1종 단독 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다. 이들 유기 염기의 구체예는, 이하와 같다.

[0124] 지방족 제1급 아민으로는, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 시클로헥실아민, 에틸렌디아민 등이 예시되고;

[0125] 지방족 제2급 아민으로는, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디시클로헥실아민 등이 예시되고; 및

[0126] 지방족 제3급 아민으로는, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민 등이 예시된다.

[0127] 지환식 제2급 아민으로는, 피페리딘, 피페라진, 피롤리딘, 모르폴린이 예시되고; 및

[0128] 지환식 제3급 아민으로는, N-메틸피페라진, N-메틸피롤리딘, 5-디아자비시클로[4.3.0]노난-5-엔, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄이 예시된다.

[0129] 방향족 아민으로는, 아닐린, 메틸아닐린, 디메틸아닐린, N,N-디메틸아닐린, 할로아닐린, 니트로아닐린 등이 예시된다.

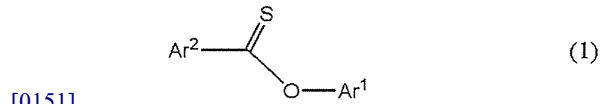
- [0130] 복소환식 아민으로는, 피리딘, 피리미딘, 피페라진, 퀴놀린, 이미다졸 등이 예시된다.
- [0131] 또한, 유기 염기로는, 폴리알릴아민, 폴리비닐피리딘 등의 폴리머 담지 아민 화합물도 예시된다.
- [0132] 유기 염기의 사용량은, 촉매량으로부터 대과잉의 범위에서 선택할 수 있지만, 일반식 (1)로 표시되는 티오노카복실산 에스테르 1몰에 대해, 바람직하게는 0.5~5몰 정도, 더욱 바람직하게는 0.6몰~4몰 정도, 보다 바람직하게는 0.8~3몰 정도이다.
- [0133] HF의 사용량은, 촉매량으로부터 대과잉의 범위에서 선택할 수 있는데, 바람직하게는 유기 염기 1몰에 대해 1~10몰 정도이며, 보다 바람직하게는 1~5몰 정도이다.
- [0134] 유기 염기와 HF는, 각각 별개로 첨가해도 되고, 혹은, 유기 염기의 불산염으로서 첨가해도 된다.
- [0135] 불소화제 XF_n 으로서 5불화요오드를 이용하고, 또한 염기로서 피리딘을 이용하는 경우에는, 5불화요오드, 피리딘 및 불화수소와의 고체의 복합체로서 이용해도 된다. 이 복합체에는, 불소화 반응을 현저하게 저해하지 않는 정도에서, IF_5 -피리딘-HF 복합체를 구성하고 있지 않는, IF_5 , 피리딘, HF, 또는 그들의 조합이 포함되어 있어도 된다.
- [0136] 상기 복합체는, 예를 들면, 피리딘 50몰%와 무수 불화수소 50몰%로 이루어지는 혼합물에 5불화요오드(IF_5)를 첨가해 혼합함으로써 얻을 수 있고, 각각의 등몰양으로 이루어지는 IF_5 -피리딘-HF의 복합체는, 고체이며, 취급하기 쉬운 화합물이라는 점에서, 불소화제로서 상기 복합체를 이용함으로써, 티오노카복실산 에스테르의 불소화 반응의 조작성이 간편해져, 효율적으로 반응을 행할 수 있다.
- [0137] 상기한 방법에 의해서, 일반식 (2):
- [0138] Ar^2-Z-Ar^1 (2)
- [0139] (식 중, Ar^1 은 및 Ar^2 는 상기와 동일하며, Z는 기: $-CF_2-O-$ 이다.)
- [0140] 로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 고수율로 얻을 수 있다.
- [0141] 상기한 방법으로 얻어진 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물은, 필요에 따라서, 퀴칭, 추출, 건조, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피, 재결정 등의 공지의 방법에 의해서 정제하여 회수할 수 있다.
- [0142] 상기한 방법에 있어서, 원료로서 이용하는 하기 일반식 (1)로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 제조하는 방법에 대해서는 특별히 한정은 없고, 예를 들면, 클로로티온포름산 에스테르와 방향족 화합물을 반응시키는 방법(H. Viola, et al., Chem. Ber., 101, 3517(1968)), 카르바니온을 디티오탄산 에스테르 또는 티오탄산 에스테르로 처리하는 방법(Liebigs Ann.Chem., 1973, 1637), 오쏘에스테르를 황화수소와 반응시키는 방법(A. Ohno, et al., Tetrahedron Lett., 1968, 2083), 카복실산 에스테르를 5황화2인 또는 Lawesson 반응제로 처리하는 방법(Synthesis, 1973, 149; Bull. Chem. Soc. Belg., 87, 293(1987)), 티오노카복실산 염화물과 알코올 또는 페놀을 반응시키는 방법(S.Scheithauer et al., Chem. Ber., 98, 838(1965)), 니트릴을 알코올과 반응시키고, 그 다음에 황화수소와 반응시키는 방법(Liebigs Ann. Chem., 1974, 671), 메틸 방향족 화합물을 유허과 알코올로 처리하는 방법(Z. Chem., 6, 108(1966)), 티오아실디설피드와 알코올레이트를 반응시키는 방법(K.A.Latif et al., Tetrahedron, 26, 4247(1970)) 등의 각종의 공지의 방법에 의해서 얻을 수 있다. 본 발명에서는, 예를 들면, 할로젠화 티오카르보닐 화합물을 원료로서 이용하고, 이것을 특정의 일반식으로 표시되는 화합물과 반응시키는 방법에 의해서, 비교적 안전한 원료를 이용하여, 간단한 제조 공정에 의해서, 고수율로 티오노카복실산 에스테르를 얻을 수 있다. 이하, 이 방법에 대해서 구체적으로 설명한다.
- [0143] (II) 티오노카복실산 에스테르의 제조 공정
- [0144] 이 공정에서는, 하기 일반식 (3)
- $$\begin{array}{c}
 \text{S} \\
 \parallel \\
 \text{X}-\text{C} \\
 \diagdown \\
 \text{O}-\text{Ar}^1
 \end{array}
 \quad (3)$$
- [0145]
- [0146] (식 중, Ar^1 은 상기와 동일하며, X는 할로젠 원자를 나타낸다)

[0147] 으로 표시되는 할로젠화 티오카르보닐 화합물, 및 일반식 (4):



[0149] (식 중, Ar^2 는 상기와 동일하며, M은 알칼리 금속, 1가의 구리, 또는 기: $-MgY^1$ (Y^1 은 할로젠 원자이다)을 나타낸다)

[0150] 로 표시되는 화합물을 원료로서 이용하고, 이들 화합물의 반응에 의해, 상기 일반식 (1):



[0152] (식 중, Ar^1 은 및 Ar^2 는, 상기와 동일)

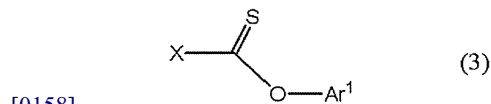
[0153] 로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 얻는다.

[0154] 이 방법에 의하면, 디브로모디플루오로메탄, 브로모디플루오로메탄 등의 취급이 곤란한 원료를 이용하지 않고, 비교적 안전한 원료를 이용하여, 간단한 제조 공정에 의해서, 고수율로 티오노카복실산 에스테르를 얻을 수 있다.

[0155] 이하, 우선, 이 공정에서 이용하는 원료 화합물에 대해서 설명한다.

[0156] (i) 할로젠화 티오카르보닐 화합물

[0157] 원료로서 이용하는 일반식 (3)



[0159] 으로 표시되는 할로젠화 티오카르보닐 화합물에 있어서, Ar^1 은, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이며, 구체적으로는, 일반식 (1)에 있어서의 Ar^1 과 동일하다. 일반식 (3)에 있어서의 Ar^1 의 구체예로는, 일반식 (1)에 있어서의 Ar^1 의 구체예와 동일한 기를 들 수 있다.

[0160] 상기 일반식 (3)에 있어서, X로 표시되는 할로젠 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 예시할 수 있고, 특히, 염소 원자가 바람직하다.

[0161] (ii) 일반식 (4)의 화합물

[0162] 상기 반응에서 이용하는 원료 중에서, 일반식 (4):



[0164] 에 있어서, Ar^2 는 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이며, 구체적으로는, 일반식 (1)에 있어서의 Ar^2 와 동일하다.

[0165] 또한, 일반식 (4)의 화합물에 있어서, M이 기: $-MgY^1$ 인 경우에는, 치환기로서의 할로젠 원자는, 불소 원자, 염소 원자 등이 바람직하다.

[0166] 상기 일반식 (4)에 있어서, M이 알칼리 금속인 화합물, 즉, 일반식 (4'): Ar^2-M^1 (식 중, Ar^2 는 상기와 동일하며, M^1 은 알칼리 금속이다)로 표시되는 알칼리 금속 화합물은, 일반식 (5): Ar^2-Y^2 (식 중, Ar^2 는 상기와 동일하며, Y^2 는 불소 이외의 할로젠 원자 또는 수소 원자이다.)로 표시되는 할로젠화물을, 일반식 (6): $R-M^1$ (식 중, R은 알킬기 또는 페닐기이며, M^1 은 알칼리 금속이다)로 표시되는 유기 알칼리 금속 화합물과 반응시킴으로써 얻을 수

있다. 여기서, M^1 로 나타내는 알칼리 금속으로는, Li, Na, K 등을 예시할 수 있다.

[0167] 일반식 (5): Ar^2-Y^2 로 표시되는 할로젠화물에 있어서, Y^2 로 표시되는 불소 이외의 할로젠 원자의 구체예로서, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 예시할 수 있다.

[0168] 일반식 (6): $R-M^1$ 로 표시되는 유기 알칼리 금속 화합물에 있어서, R은 알킬기 또는 페닐기이다. 알킬기로는, 예를 들면, 탄소수 1~5 정도의 직쇄상 또는 분기쇄상의 알킬기를 예시할 수 있다.

[0169] 일반식 (6): $R-M^1$ 로 표시되는 유기 알칼리 금속 화합물의 사용량은, 일반식 (5): Ar^2-Y^2 로 표시되는 할로젠화물 1몰에 대해, 0.9~5.0몰 정도로 하면 되고, 0.9~1.5몰 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0170] 일반식 (5): Ar^2-Y^2 로 표시되는 할로젠화물과 일반식 (6): $R-M^1$ 로 표시되는 유기 알칼리 금속 화합물의 반응은, 반응에 불활성인 비프로톤성 유기 용매 중에서 행하는 것이 바람직하다. 비프로톤성 유기 용매로는, 예를 들면, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 2-메틸테트라히드로푸란, 디부틸에테르, tert-부틸메틸에테르, 시클로펜틸메틸에테르, 디메톡시에탄, 디옥산, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 펜탄, 헥산, 헵탄 등을 예시할 수 있다. 이들 비프로톤성 유기 용매는, 필요에 따라서, 2종 이상 혼합하여 이용해도 된다.

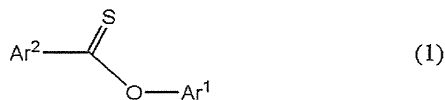
[0171] 반응 용매 중의 원료 농도에 대해서는 특별히 한정은 없지만, 예를 들면, 일반식 (5): Ar^2-Y^2 로 표시되는 할로젠화물의 농도로서, 0.1mol/L~3mol/L 정도로 하면 된다.

[0172] 일반식 (5): Ar^2-Y^2 로 표시되는 할로젠화물과 일반식 (6): $R-M^1$ 로 표시되는 유기 알칼리 금속 화합물의 반응에 있어서의 반응 온도는, 실온 이하로 하는 것이 바람직하고, $-78^{\circ}C \sim 2^{\circ}C$ 정도로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0173] 반응시의 압력에 대해서는, 특별히 한정은 없고, 통상은 상압 하에서 반응을 행할 수 있다. 반응시의 분위기에 대해서는, 특별히 한정은 없지만, 통상, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기로 하는 것이 바람직하다. 반응 시간은, 특별히 한정은 없지만, 통상, 5분~10시간 정도로 하면 된다.

[0174] 상기한 방법에 의하면, 일반식 (4'): Ar^2-M^1 (식 중, Ar^2 및 M^1 은 상기와 동일하다)로 표시되는 알칼리 금속 화합물을 얻을 수 있다.

[0175] 상기한 방법으로 얻어지는 일반식 (4'): Ar^2-M^1 로 표시되는 알칼리 금속 화합물을, 일반식 (3)으로 표시되는 할로젠화 티오카르보닐 화합물과 반응시킴으로써, 목적으로 하는 일반식 (1):



[0176] (식 중, Ar^1 및 Ar^2 는 상기와 동일하다)

[0178] 로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 얻을 수 있다.

[0179] 다른 방법으로서, 일반식 (4'): Ar^2-M^1 (식 중, Ar^2 및 M^1 은 상기와 동일하다)로 표시되는 알칼리 금속 화합물을 1가의 구리 화합물과 반응시켜 일반식 (4''): Ar^2-Cu (식 중, Ar^2 는 상기와 동일하다)로 표시되는 화합물로 변환한 후, 이것을 일반식 (3)으로 표시되는 할로젠화 티오카르보닐 화합물과 반응시키는 방법에 의하면, 일반식 (1)로 표시되는 티오노카복실산 에스테르의 수율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0180] 일반식 (4''): Ar^2-Cu 로 표시되는 구리 화합물은, 일반식 (4'): Ar^2-M^1 로 표시되는 알칼리 금속 화합물과 1가의 구리 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 이 반응에서는, 1가의 구리 화합물로는, 염화구리, 브롬화구리, 요오드화구리 등의 할로젠화구리; 시안화구리($CuCN$) 등을 이용할 수 있다.

[0181] 1가의 구리 화합물의 사용량은, 일반식 (4'): Ar^2-M^1 로 표시되는 알칼리 금속 화합물 1몰에 대해, 0.1~5몰 정도로 하면 되고, 0.7~1.2몰 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0182] 일반식 (4'): Ar^2-M^1 로 표시되는 알칼리 금속 화합물과 1가의 구리 화합물의 반응은, 비프로톤성 유기 용매 중에

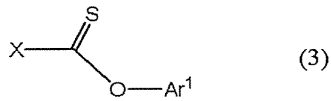
서 행하는 것이 바람직하다. 비프로톤성 유기 용매로는, 예를 들면, 상술한 일반식 (5): Ar^2-Y^2 로 표시되는 할로젠화물과 일반식 (6): $R-M^1$ 로 표시되는 유기 알칼리 금속 화합물의 반응에 이용하는 용매와 동일한 용매를 이용할 수 있다.

- [0183] 용매중의 원료 농도에 대해서는 특별히 한정은 없지만, 예를 들면, 일반식 (4'): Ar^2-M^1 로 표시되는 알칼리 금속 화합물의 농도로서, 0.1mol/L~3mol/L 정도로 하면 된다.
- [0184] 일반식 (4'): Ar^2-M^1 로 표시되는 알칼리 금속 화합물과 1가의 구리 화합물의 반응의 반응 온도는, 실온 이하로 하는 것이 바람직하고, -78℃~실온 정도로 하는 것이 바람직하고, -30~2℃ 정도로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0185] 반응시의 압력에 대해서는 특별히 한정은 없고, 통상은 상압 하에서 반응을 행할 수 있다. 반응시의 분위기에 대해서는, 특별히 한정은 없지만, 통상, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기로 하는 것이 바람직하다. 반응 시간은, 통상, 5분~10시간 정도로 하면 된다.
- [0186] 상기한 방법에 의해서, 일반식 (4): Ar^2-M 으로 표시되는 금속 화합물 중에서, M이 Cu인 화합물, 즉, 일반식 (4''): Ar^2-Cu 로 표시되는 구리 화합물을 얻을 수 있다.
- [0187] 상기 일반식 (4)에 있어서, M이 기: $-MgY^1$ 인 화합물, 즉, 일반식 (4'''): Ar^2-MgY^1 (식 중, Ar^2 는 상기와 동일하며, Y^1 은 할로젠 원자이다)로 표시되는 그리나르 화합물은, 일반식 (7): Ar^2-Y^1 (식 중, Ar^2 및 Y^1 은 상기와 동일)로 표시되는 할로젠화물을 마그네슘 화합물과 반응시켜, 얻을 수 있다. 여기서, Y^1 로 표시되는 할로젠 원자로는, 염소, 브롬, 요오드 등을 예시할 수 있다.
- [0188] 이 반응에서 이용할 수 있는 마그네슘 화합물로는, 일반식 (7): Ar^2-Y^1 로 표시되는 할로젠화물과 반응하여 그리나르 화합물을 형성할 수 있는 화합물이면 특별히 한정은 없다. 이와 같은 마그네슘 화합물의 구체예로는, 금속 마그네슘, *i*-PrMgCl(이소프로필마그네슘클로라이드), *i*-PrMgBr(이소프로필마그네슘브로마이드), *n*-BuLi와 *i*-PrMgCl 또는 *i*-PrMgBr로 조제할 수 있는 에이트 착체 *i*-PrBu₂MgLi 등을 예시할 수 있다.
- [0189] 마그네슘 화합물의 사용량은, 일반식 (7): Ar^2-Y^1 로 표시되는 할로젠화물 1몰에 대해, 1~10몰 정도로 하면 되고, 1~2몰 정도로 하는 것이 바람직하다.
- [0190] 일반식 (7): Ar^2-Y^1 로 표시되는 할로젠화물과 마그네슘 화합물의 반응은, 통상, 반응에 불활성인 비프로톤성 용매 중에서 행하는 것이 바람직하다. 비프로톤성 용매로는, 예를 들면, 일반식 (5): Ar^2-Y^2 로 표시되는 할로젠화물과 일반식 (6): $R-M^1$ 로 표시되는 유기 알칼리 금속 화합물의 반응에 이용하는 용매와 동일한 용매를 이용할 수 있다.
- [0191] 반응 용매중의 원료 농도에 대해서는 특별히 한정은 없지만, 예를 들면, 일반식 (7): Ar^2-Y^1 로 표시되는 할로젠화물의 농도로서, 0.5~10mol/L 정도로 하면 된다.
- [0192] 일반식 (7): Ar^2-Y^1 로 표시되는 할로젠화물과 마그네슘 화합물의 반응에서는, 반응 온도는, 0~100℃ 정도로 하는 것이 바람직하고, 20~70℃ 정도로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0193] 반응시의 압력에 대해서는, 특별히 한정은 없고, 통상은 상압하에서 반응을 행할 수 있다. 반응시의 분위기에 대해서는, 특별히 한정은 없지만, 통상, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기로 하는 것이 바람직하다. 반응 시간은, 통상, 30분~10시간 정도로 하면 된다.
- [0194] 일반식 (7): Ar^2-Y^1 로 표시되는 할로젠화물과 마그네슘 화합물의 반응은, LiCl, 요오드, 디브로모에탄 등의 존재 하에서 행함으로써, 일반식 (4'''): Ar^2-MgY^1 로 표시되는 그리나르 화합물의 수율을 보다 향상시킬 수 있다. 이들 화합물의 사용량은, 일반식 (7): Ar^2-Y^1 로 표시되는 할로젠화물 1몰에 대해, 1.0~5.0몰 정도로 하는 것이 바람직하고, 1.0~1.2몰 정도로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0195] 상기한 방법에 의해서, 일반식 (4''') : Ar^2-MgY 로 표시되는 그리나르 화합물을 얻을 수 있다.

[0196] (iii) 반응 방법

[0197] 상기한 바와 같이, 이 반응 공정에서는, 일반식 (3)



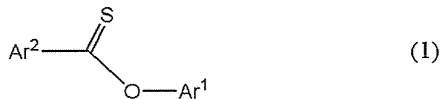
[0198]

[0199] (식 중, Ar^1 은 상기와 동일하며, X는 할로젠 원자를 나타낸다)으로 표시되는 할로젠화 티오카르보닐 화합물을, 일반식 (4):

[0200] Ar^2-M (4)

[0201] (식 중, Ar^2 는 상기와 동일하며, M은 알칼리 금속, 1가의 구리, 또는 기: $-MgY^1$ 을 나타낸다)

[0202] 로 표시되는 화합물과 반응시킴으로써, 일반식 (1):



[0203]

[0204] (식 중, Ar^1 및 Ar^2 는, 상기와 동일)

[0205] 로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 얻을 수 있다.

[0206] 일반식 (4): Ar^2-M 으로 표시되는 화합물의 사용량은, 일반식 (3)으로 표시되는 할로젠화 티오카르보닐 화합물 1몰에 대해, 0.8~2몰 정도로 하면 되고, 0.9~1.2몰 정도로 하는 것이 바람직하다. 특히, M이 알칼리 금속 또는 1가의 구리인 경우에는, 일반식 (4): Ar^2-M 으로 표시되는 화합물의 사용량은, 일반식 (3)으로 표시되는 할로젠화 티오카르보닐 화합물 1몰에 대해, 1~1.5몰 정도로 하는 것이 바람직하고, 1~1.2몰 정도로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0207] 상기한 반응 공정에서는, 특히, 일반식 (4): Ar^2-M 으로 표시되는 화합물로는, M이 알칼리 금속, 특히, Li인 화합물이 부생성물의 생성 억제의 관점에서 바람직하다.

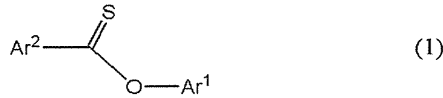
[0208] 일반식 (2)로 표시되는 할로젠화 티오카르보닐 화합물과 일반식 (4): Ar^2-M 으로 표시되는 화합물의 반응은, 비프로톤성 유기 용매 중에서 행하는 것이 바람직하다. 비프로톤성 유기 용매로는, 예를 들면, 일반식 (5): Ar^2-Y^2 로 표시되는 할로젠화물과 일반식 (6): $R-M^1$ 로 표시되는 유기 알칼리 금속 화합물의 반응에 이용하는 용매와 동일한 용매를 이용할 수 있다.

[0209] 반응 용매중의 원료 농도에 대해서는 특별히 한정은 없지만, 예를 들면, 일반식 (3)으로 표시되는 할로젠화 티오카르보닐 화합물의 농도로서, 0.1mol/L~3mol/L 정도로 하면 된다.

[0210] 할로젠화 티오카르보닐 화합물과 일반식 (4)로 표시되는 화합물의 반응의 반응 온도는, 일반식 (4): Ar^2-M 으로 표시되는 화합물에 있어서, M이 알칼리 금속 또는 1가의 구리인 경우에는, 실온 이하로 하는 것이 바람직하고, -30~2°C 정도로 하는 것이 보다 바람직하다. 또, 일반식 (4): Ar^2-M 으로 표시되는 화합물에 있어서, M이 기: $-MgY^1$ 인 경우에는, -78°C~실온 정도로 하는 것이 바람직하고, -50~0°C 정도로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0211] 반응시의 압력에 대해서는, 특별히 한정은 없고, 통상은 상압하에서 행할 수 있다. 반응시의 분위기에 대해서는, 특별히 한정은 없지만, 통상, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기로 하는 것이 바람직하다. 반응 시간은, 통상, 5~10시간 정도로 하면 된다.

[0212] 상기한 방법에 의하면, 일반식 (1):



[0213]

[0214] (식 중, Ar¹ 및 Ar²는, 상기와 동일)

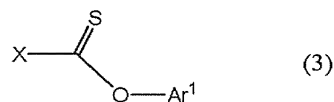
[0215] 로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 양호한 수율로 얻을 수 있다. 특히, 일반식 (4): Ar²-M으로 표시되는 화합물에 있어서, M이 Cu인 화합물, 즉, 일반식 (4'): Ar²-Cu로 표시되는 구리 화합물을 이용하는 경우에는, 일반식 (1)로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 특히 양호한 수율로 얻을 수 있다.

[0216] 상기 반응 공정에서는, 특히, 일반식 (3)으로 표시되는 할로겐화 티오카르보닐 화합물과 일반식 (4): Ar²-M으로 표시되는 화합물의 반응을, 촉매의 존재하에서 행함으로써, 일반식 (1)로 표시되는 티오노카복실산 에스테르의 수율을 보다 향상시킬 수 있다. 특히, 일반식 (4): Ar²-M으로 표시되는 화합물이, 일반식 (4'): Ar²-M¹로 표시되는 알칼리 금속 화합물인 경우에, 일반식 (1)로 표시되는 티오노카복실산 에스테르의 수율을 크게 향상시킬 수 있다.

[0217] 촉매로는, 일반식 (4): Ar²-M으로 표시되는 화합물에 있어서, M이 알칼리 금속 또는 1가의 구리인 경우에는, 3가의 철 화합물, 2가의 니켈 화합물 등을 이용할 수 있고, 이들 화합물을 1종 단독 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다. 이들 화합물의 구체예로는, 3가의 철 화합물로서, 트리스(2,4-펜탄디오네이트)철(III), 염화제2철 등을 예시할 수 있고, 2가의 니켈 화합물로서, 염화니켈 등을 예시할 수 있다. 이들 촉매의 사용량은, 일반식 (3)으로 표시되는 할로겐화 티오카르보닐 화합물 1몰에 대해, 0.03몰 정도 이상으로 하는 것이 바람직하다. 촉매의 사용량의 상한에 대해서는 특별히 한정은 없지만, 과잉으로 사용해도 효과가 보다 향상되는 일은 없고, 비용적으로 불리해지므로, 할로겐화 티오카르보닐 화합물 1몰에 대해 0.5몰 정도 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.1몰 정도 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0218] 또, 일반식 (4): Ar²-M으로 표시되는 화합물에 있어서, M이 기: -MgY¹인 경우에는, 촉매로는, 3가의 철 화합물, 1가 혹은 2가의 구리 화합물, 2가의 니켈 화합물, 2가의 아연 화합물, 2가의 코발트 화합물 등을 이용할 수 있고, 이들 화합물을 1종 단독 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다. 이들 화합물의 구체예로는, 3가의 철 화합물로서, 트리스(2,4-펜탄디오네이트)철(III), 염화제2철 등을 예시할 수 있고, 1가 혹은 2가의 구리 화합물로서, 염화구리, 브롬화구리, 요오드화구리 등의 할로겐화구리: 시안화구리(CuCN), 염화제2구리, 테트라클로로구리(II)디리튬 (Li₂CuCl₄) 등을 예시할 수 있고, 2가의 니켈 화합물로서, 염화니켈 등을 예시할 수 있고, 2가의 아연 화합물로서 염화아연 등을 예시할 수 있고, 2가의 코발트 화합물로서, 염화코발트 등을 예시할 수 있다. 이들 촉매의 사용량은, 일반식 (3)으로 표시되는 할로겐화 티오카르보닐 화합물 1몰에 대해, 0.01~2.00몰 정도로 하는 것이 바람직하고, 0.01~0.10몰 정도로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0219] 본 발명에서는, 상기한 방법에 의해서 일반식 (3)



[0220]

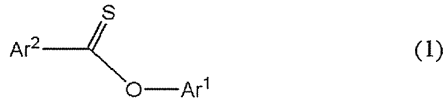
[0221] (식 중, Ar¹은 상기와 동일하며, X는 할로겐 원자를 나타낸다)

[0222] 으로 표시되는 할로겐화 티오카르보닐 화합물을, 일반식 (4):



[0224] (식 중, Ar²는 상기와 동일하며, M은 알칼리 금속, 1가의 구리, 또는 기: -MgY를 나타낸다)

[0225] 로 표시되는 화합물을 직접 반응시켜, 일반식 (1):

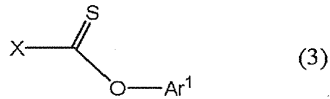


[0226]

[0227] (식 중, Ar¹은 및 Ar²는, 상기와 동일)

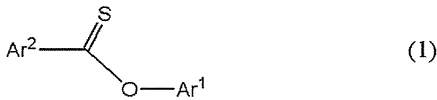
[0228] 로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 얻을 수 있다. 그러나, 이 방법 대신에, 일반식 (4)로 표시되는 화합물의 원료가 되는 일반식 (5): Ar²-Y² 또는 일반식 (7): Ar²-Y¹로 표시되는 할로젠화물을 원료로 하여, 연속한 반응에 의해서, 일반식 (1)로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 얻어도 된다.

[0229] 예를 들면, 일반식 (4): Ar²-M에 있어서, M이 알칼리 금속 또는 1가의 구리인 경우에는, 일반식 (4): Ar²-M으로 표시되는 금속 화합물의 원료가 되는 일반식 (5): Ar²-Y²로 표시되는 할로젠화물과 일반식 (6): R-M¹로 표시되는 유기 알칼리 금속 화합물을 반응시킨 후, 필요에 따라서, 얻어진 생성물을 1가의 구리 화합물과 반응시키고, 그 후, 이어서, 일반식 (3)



[0230]

[0231] (식 중, Ar¹은, 치환기를 가질 수 있는 방향환기를 나타내고, X는 할로젠 원자를 나타낸다)으로 표시되는 할로젠화 티오카르보닐 화합물을 첨가하여 반응시키는 방법에 의해서, 일반식 (1):

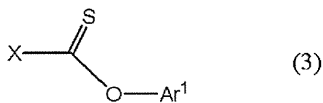


[0232]

[0233] (식 중, Ar¹ 및 Ar²는, 상기와 동일)

[0234] 로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 얻을 수 있다.

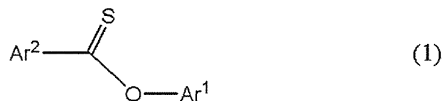
[0235] 또, 일반식 (4): Ar²-M에 있어서, M이 기: -MgY¹인 경우에는, 일반식 (4'''): Ar²-MgY¹로 표시되는 그리나르 화합물의 원료가 되는 일반식 (7): Ar²-Y¹로 표시되는 할로젠화물과 마그네슘 화합물을 반응시킨 후, 반응 생성물을 일반식 (3):



[0236]

[0237] (식 중, Ar¹ 및 X는 상기와 동일)

[0238] 으로 표시되는 할로젠화 티오카르보닐 화합물과 반응시키는 방법에 의해서도, 일반식 (1):



[0239]

[0240] (식 중, Ar¹ 및 Ar²는, 상기와 동일)

[0241] 로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 얻을 수 있다.

[0242] 이들 방법으로는, 중간 생성물인 일반식 (4'): Ar²-M¹로 표시되는 알칼리 금속 화합물, 일반식 (4''): Ar²-Cu로 표시되는 구리 화합물, 일반식 (4'''): Ar²-MgY로 표시되는 그리나르 화합물 등을 분리하지 않고, 연속한 방법

으로 목적으로 하는 일반식 (1)로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 양호한 수율로 얻을 수 있다. 이 방법에 있어서의 각 반응 공정에 있어서의 반응 조건은, 상술한 각 반응 공정마다의 반응 조건과 동일하면 된다.

[0243] 상기한 방법으로 얻어진 티오노카복실산 에스테르는, 필요에 따라서, 실리카 겔컬럼 크로마토그래피, 재결정 등의 공지의 방법에 따라 정제하여 회수할 수 있다.

[0244] 상기한 방법으로 얻어지는 일반식 (1)의 티오노카복실산 에스테르는, 또한, 상술한 불소화제 XF_n (특히 바람직하게는, 5불화요오드(IF_5))를 불소화제로 하는 불소화 반응 공정에 제공함으로써, 분리가 곤란한 불순물을 거의 발생시키지 않고, 고수율로, 일반식 (2)로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물로 할 수 있다.

[0245] 따라서, 티오노카복실산 에스테르의 제조 공정과, 불소화제 XF_n (특히 바람직하게는, 5불화요오드(IF_5))을 불소화제로 하는 불소화 반응 공정을 조합하여 실시함으로써, 비교적 안전성이 높은 원료를 이용하여, 공업적으로 유리한 방법에 의해서, 고수율로 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 얻는 것이 가능해진다.

[0246] 상기한 방법으로 얻어지는 일반식 (2):



[0248] (식 중, Ar^1 , Ar^2 , 및 Z는 상기와 동일하다.)로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물은, 액정 재료, 의약품, 이들의 중간체 등으로서 유용한 화합물이다.

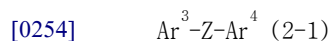
[0249] 또, 일반식 (2)에 있어서, Ar^1 또는 Ar^2 가, 봉산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자, 또는 봉산기를 치환기로서 갖는 기인 경우에는, 또한, 일반식 (2)의 화합물을, 봉산 화합물, 또는 봉산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자를 갖는 화합물과 반응시킴으로써, 커플링 반응이 발생하여, 상기 일반식 (2)의 화합물에, 또한, 치환기를 가질 수 있는 방향환기 등의 그 밖의 기를 도입할 수 있다. 이 방법으로 얻어지는 화합물은, 예를 들면, 액정 재료 등으로서 유용한 각종의 화합물이다. 이하, 이 반응에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0250] (III) 커플링 반응 공정

[0251] 이 반응 공정에서는, 원료로는, 티오노카복실산 에스테르의 불소화 반응 공정에서 얻어진 일반식 (2)로 표시되는 화합물 중에서, Ar^1 및 Ar^2 중 한쪽이, 봉산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자를 치환기로서 갖는 기, 또는 봉산기를 치환기로서 갖는 기인 화합물을 이용한다. 이하, 이 반응 공정에서 이용하는 원료에 대해서 설명한다.

[0252] (i) 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물

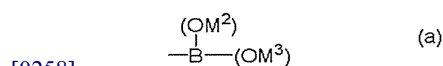
[0253] 원료로서 이용하는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물로는, 일반식 (2-1):



[0255] 로 표시되는 화합물을 이용할 수 있다. 상기 일반식 (2-1)에 있어서, Z는, 기: $-CF_2-O-$ 이다. Ar^3 및 Ar^4 는, 한 쪽이, 봉산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자를 치환기로서 갖는 기, 또는 봉산기를 치환기로서 갖는 기이며, 다른쪽이, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이다.

[0256] 이들 기 중에서, 봉산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자를 치환기로서 갖는 기로는, 일반식 (2)에 있어서의 Ar^1 및 Ar^2 로 표시되는 기 중에서, 봉산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자를 치환기로서 갖는, 방향환기, 시클로알킬기 또는 알킬기이면 된다. 봉산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자의 구체예로는, 염소, 브롬, 요오드 등의 할로겐 원자를 예시할 수 있다.

[0257] 봉산기를 치환기로서 갖는 기로는, 일반식 (2)에 있어서의 Ar^1 및 Ar^2 로 표시되는 기 중에서, 하기 식 (a)



[0259] 로 표시되는 봉산기를 치환기로서 갖는, 방향환기, 시클로알킬기 또는 알킬기이면 된다.

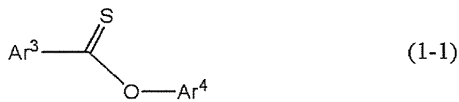
[0260] 또한, 치환기로서 붕산기를 갖는 화합물을 원료로 하는 경우에는, 일부가 탈수 축합한 상태가 되는 경우가 있지만, 본 발명은, 이와 같은 축합체의 상태의 화합물도 원료로서 이용할 수 있다.

[0261] 상기한 붕산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자와, 붕산기는, 각각, 방향환기, 시클로알킬기 또는 알킬기로 직접 치환하는 것 외에, 이들 기에 대한 치환기에 또한 결합되어 있어도 된다.

[0262] Ar³ 및 Ar⁴ 중 다른 한쪽의 기인, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기로는, 일반식 (2)에 있어서의 Ar¹ 또는 Ar²로 나타내는 기 중에서, 붕산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자, 및 붕산기를 모두 치환기로서 갖지 않는 기이면 된다.

[0263] 상기한 일반식 (2-1)로 표시되는 화합물로는, Ar³ 및 Ar⁴ 중 한쪽이, 붕산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자를 치환기로서 갖는 기인 화합물이 바람직하고, 특히, Ar³이 붕산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자를 치환기로서 갖는 기인 화합물이 바람직하다.

[0264] 상기한 일반식 (2-1)로 표시되는 화합물은, 일반식 (1)로 표시되는 화합물 중에서, Ar²가 Ar³이며, Ar¹이 Ar⁴인 화합물, 즉, 일반식 (1-1):



[0265]

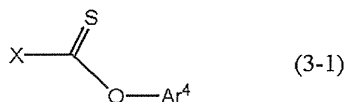
[0266] (식 중, Ar³ 및 Ar⁴는 상기와 동일)

[0267] 로 표시되는 티오노카복실산 에스테르를 원료로 하고, 상술한 방법과 동일하게 하여, 불소화제 XF_n(특히 바람직하게는, 5불화요오드)으로 불소화함으로써 얻을 수 있다. 또한, 상기한 일반식 (1-1)로 표시되는 티오노카복실산 에스테르는, 일반식 (4)로 표시되는 화합물 중에서, Ar²가 Ar³인, 일반식 (4-1):

[0268] Ar³-M (4-1)

[0269] (식 중, Ar³은 상기와 동일하며, M은 알칼리 금속, 1가의 구리, 또는 기: -MgY¹을 나타낸다)

[0270] 로 표시되는 화합물을 원료로 하고, 상술한 방법과 동일하게 하여, 일반식 (3-1):

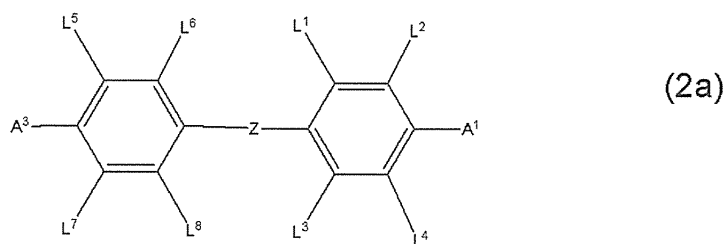


[0271]

[0272] (식 중, Ar⁴는 상기와 동일하며, X는 할로젠 원자를 나타낸다)

[0273] 로 표시되는 할로젠화 티오카복실산 화합물과 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0274] 상기 일반식 (2-1)로 표시되는 화합물의 구체예로는, 하기 일반식 (2a):



[0275]

[0276] 로 표시되는 화합물을 예시할 수 있다.

[0277] 일반식 (2a)에 있어서, Z는, 기: -CF₂-O-이다. L¹~L⁸은, 동일 또는 상이하며, 각각, 수소 원자, 불소 원자, 또는 저급 알킬기를 나타낸다. 이들 기 중에서, 저급 알킬기로는, 상기한 Ar¹ 및 Ar²에 있어서의 저급 알킬기와

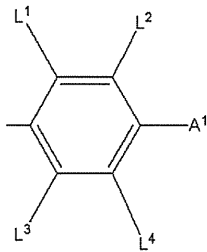
동일한 기를 예시할 수 있다.

[0278] A^1 은, 수소 원자, 불소 원자, 알콕시기, 플루오로알킬기, 플루오로알콕시기 또는 SF_5 를 나타낸다. 이들 중에서, 알콕시기로는, 상기한 Ar^1 및 Ar^2 에 있어서의 플루오로알킬기와 동일한 기를 예시할 수 있다. 플루오로알킬기로는, 상기한 Ar^1 및 Ar^2 에 있어서의 플루오로알킬기와 동일한 기를 예시할 수 있고, CF_3 가 바람직하다. 플루오로알콕시기로 해도, 상기한 Ar^1 및 Ar^2 에 있어서의 플루오로알콕시기와 동일한 기를 예시할 수 있고, $-OCF_3$ 가 바람직하다.

[0279] A^3 은, 불소 이외의 할로겐 원자, 또는 치환기로서 불소 이외의 할로겐 원자를 갖는 저급 알킬기, 시클로알킬기, 혹은 페닐기를 나타낸다.

[0280] 상기 일반식 (2a)에 있어서, 각 벤젠환에 있어서의 L^1 - L^4 와 A^1 의 치환 위치와, L^5 - L^8 과 A^3 의 치환 위치는, 각각, 일반식 (2a)에 기재한 위치로 한정되지 않고 임의이다.

[0281] 상기 일반식 (2a)에 있어서, 일반식 (2-1)에 있어서의 Ar^4 에 대응하는 기인 하기 식

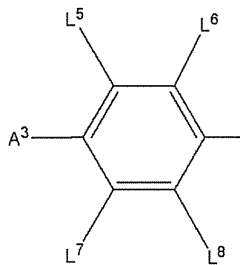


[0282]

으로 표시되는 기의 구체예는, 상기한 일반식 (1)로 표시되는 기의 구체예와 동일하다.

[0283]

[0284] 또, 일반식 (2a)에 있어서, 일반식 (2-1)에 있어서의 Ar^3 에 대응하는 기인 하기 식

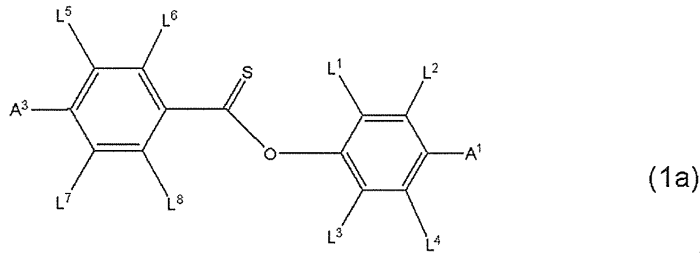


[0285]

[0286] 으로 표시되는 기의 구체예로는, 4-클로로페닐기, 4-브로모페닐기, 4-요오도페닐기, 4-클로로-2-플루오로페닐기, 4-브로모-2-플루오로페닐기, 4-요오도-2-플루오로페닐기, 4-클로로-2,6-디플루오로페닐기, 4-브로모-2,6-디플루오로페닐기, 4-요오도-2,6-디플루오로페닐기, 4'-클로로비페닐기, 4'-브로모비페닐기, 4'-요오도비페닐기, 4'-클로로-3-플루오로비페닐기, 4'-브로모-3-플루오로비페닐기, 4'-요오도-3-플루오로비페닐기, 4'-클로로-3,5-디플루오로비페닐기, 4'-브로모-3,5-디플루오로비페닐기, 4'-요오도-3,5-디플루오로비페닐기 등을 예시할 수 있다.

[0287] 상기 일반식 (2a)로 표시되는 화합물은, 후술하는 일반식 (8)로 표시되는 화합물 중에서, 봉산 화합물에 대해, 반응성을 갖는 원자 또는 기를 갖는 화합물이며, 후술하는 조건에 따라서 봉산 화합물과 반응시킴으로써, 커플링 반응이 발생해 봉산 화합물에 포함되는 방향환기나 그 밖의 기를 도입할 수 있다.

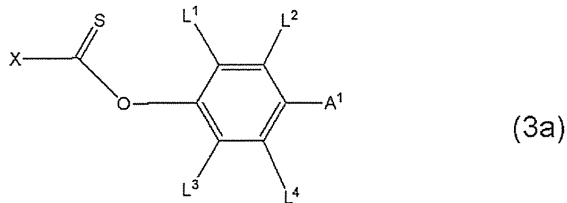
[0288] 상기 일반식 (2a)로 표시되는 화합물은, 하기 일반식 (1a):



[0289]

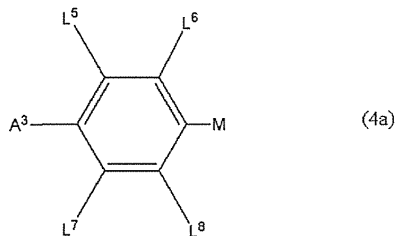
[0290] 로 표시되는 아릴티오노카복실산 아릴에스테르를 원료로 하고, 이것을 불소화제 XF_n (특히 바람직하게는, 5불화요오드(IF_5))으로 불소화하는 방법에 따라 얻을 수 있다. 상기 일반식 (1a)에 있어서의 $L^1\sim L^8$, A^1 및 A^3 은 상기와 동일하다. 일반식 (1a)의 화합물과 5불화요오드의 반응 조건에 대해서는, 상술한 일반식 (1)의 티오노카복실산 에스테르와 5불화요오드의 반응과 동일하다.

[0291] 또, 일반식 (1a)로 표시되는 아릴티오노카복실산 아릴에스테르에 대해서는, 일반식 (3a):



[0292]

[0293] (식 중, $L^1\sim L^4$ 및 A^1 은 상기와 동일하며, X는 할로겐 원자이다)로 표시되는 할로겐화 티오카르보닐 화합물을, 일반식 (4a):



[0294]

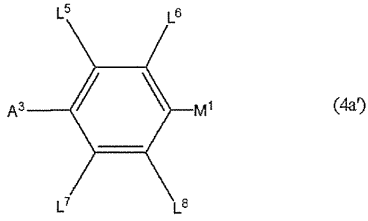
[0295] (식 중, $L^5\sim L^8$ 및 A^3 은 상기와 동일하며, M은 알칼리 금속, 1가의 구리, 또는 기: $-MgY^1$ (Y^1 은 할로겐 원자이다)을 나타낸다)

[0296] 로 표시되는 아릴 화합물과 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0297] 일반식 (3a)에 있어서의 X로 표시되는 할로겐 원자는, 일반식 (3)과 동일하며, 일반식 (4a)에 있어서의 M은 일반식 (4)와 동일하다.

[0298] 일반식 (3a)로 표시되는 할로겐화 티오카르보닐 화합물과 일반식 (4a)로 표시되는 아릴 화합물의 반응은, 일반식 (3)에서 할로겐화 티오카르보닐 화합물과 일반식 (4)로 표시되는 화합물의 반응과 동일한 방법으로 행할 수 있다.

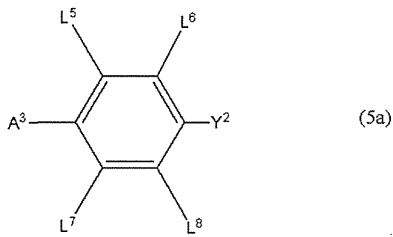
[0299] 일반식 (4a)로 표시되는 아릴 화합물 중에서, M이 알칼리 금속인 아릴 화합물, 즉, 일반식 (4a'):



[0300]

[0301] (식 중, L⁵~L⁸, 및 A³은 상기와 동일하며, M¹은 알칼리 금속이다)

[0302] 로 표시되는 아릴화 알칼리 금속 화합물은, 일반식 (5a):



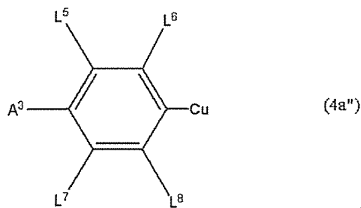
[0303]

[0304] (식 중, L⁵~L⁸, 및 A³은 상기와 동일하며, Y²는 F 이외의 할로겐 원자 또는 수소 원자이다.)

[0305] 로 표시되는 할로겐화 아릴 화합물과 일반식 (6): R-M¹(식 중, R은 알킬기 또는 페닐기이며, M¹은 알칼리 금속이다)로 표시되는 유기 알칼리 금속 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 일반식 (5a)에 있어서의 Y²는, 상기 일반식 (5)에 있어서의 Y²와 동일하다.

[0306] 일반식 (5a)로 표시되는 할로겐화 아릴 화합물과 일반식 (6)으로 표시되는 유기 알칼리 금속 화합물의 반응은, 일반식 (5)에서 할로겐화물과 일반식 (6)으로 표시되는 유기 알칼리 금속 화합물의 반응과 동일한 방법으로 행할 수 있다.

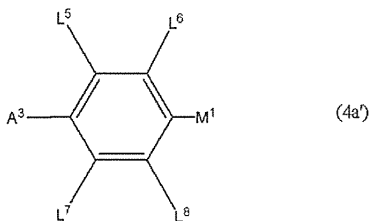
[0307] 또한, 일반식 (4a)로 표시되는 아릴 화합물 중에서, M이 1가의 구리인 아릴 화합물, 즉, 일반식 (4a''):



[0308]

[0309] (식 중, L⁵~L⁸, 및 A³은 상기와 동일하다.)

[0310] 로 표시되는 아릴화 구리 화합물은, 일반식 (4a'):



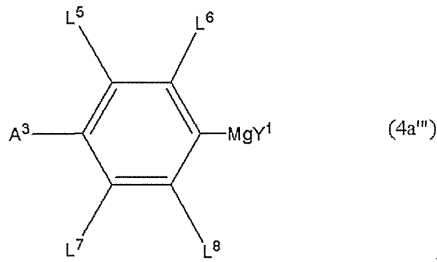
[0311]

[0312] (식 중, L⁵~L⁸, A³, 및 M¹은 상기와 동일하다.)로 표시되는 아릴화 알칼리 금속 화합물과 1가의 구리 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0313] 일반식 (4a')로 표시되는 아릴화 알칼리 금속 화합물과 1가의 구리 화합물의 반응은, 상기한 일반식 (4'): Ar²-

M¹로 표시되는 아릴화 알칼리 금속 화합물과 1가의 구리 화합물의 반응과 동일한 방법으로 행할 수 있다.

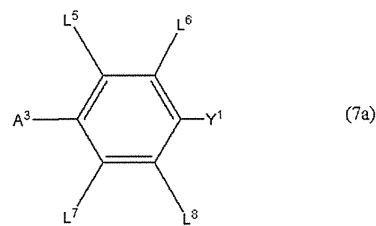
[0314] 상기 일반식 (4a)에 있어서, M이 기: -MgY¹인 아릴 화합물, 즉, 일반식 (4 a'''):



[0315]

[0316] (식 중, L⁵~L⁸, 및 A³은 상기와 동일하며, Y¹은 할로젠 원자이다)

[0317] 로 표시되는 아릴화 그리나르 화합물은, 일반식 (7a):



[0318]

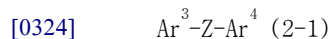
[0319] (식 중, A³, L⁵~L⁸, 및 Y¹은 상기와 동일하다.)

[0320] 로 표시되는 할로젠화 아릴 화합물과 마그네슘 화합물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0321] 일반식 (7a)로 표시되는 할로젠화 아릴 화합물과 마그네슘 화합물의 반응은, 일반식 (7): Ar²-Y¹로 표시되는 할로젠화물과 마그네슘 화합물의 반응과 동일한 방법으로 행할 수 있다.

[0322] (ii) 일반식 (8)의 화합물

[0323] 상기 일반식 (2-1):

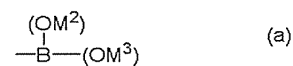


[0325] 로 표시되는 화합물과 커플링 반응을 행하는 화합물로는, 일반식 (8):



[0327] 로 표시되는 화합물을 이용한다. 일반식 (8)에 있어서, D는, 일반식 (2-1)로 표시되는 화합물이, 붕산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자를 갖는 화합물인 경우에는 붕산기를 나타내고, 일반식 (2-1)로 표시되는 화합물이 붕산기를 갖는 화합물인 경우에는, 붕산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기를 나타낸다.

[0328] 이들 기 중에서, 붕산기는, 상기한 식 (a)



[0329]

[0330] 로 표시되는 기와 동일한 기를 예시할 수 있다.

[0331] 상기 일반식 (8)에 있어서, D가 붕산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 또는 원자인 경우에는, 그 구체예로는, 염소, 브롬, 요오드 등의 할로젠 원자를 들 수 있다.

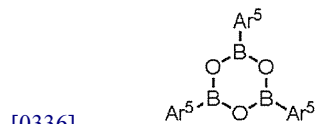
[0332] 일반식 (8)로 표시되는 화합물 중에서, 붕산기를 갖는 화합물은, 식 (a)로 표시되는 기를 가짐으로써, 붕산, 붕산 에스테르, 또는 붕산염이 된다.

[0333] 일반식 (8)에 있어서, Ar⁵로 표시되는 기는, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알

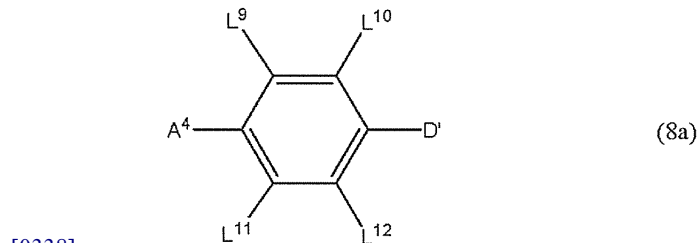
킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이다. 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 및 치환기를 가질 수 있는 알킬기에 있어서의 방향환기, 시클로알킬기 및 알킬기로는, 각각 상기한 일반식 (1)에 있어서의 Ar^1 및 Ar^2 로 표시되는 기와 동일한 기를 예시할 수 있다. 이들 각 기에 대한 치환기로는, 일반식 (2-1)로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물과의 반응에 대해 불활성인 기이면 특별히 한정은 없다. 이와 같은 치환기의 구체예로는, 불소 원자, 알킬기, 치환기를 가질 수 있고, 헤테로원자를 포함할 수 있는 환상 지방족 탄화수소기, 또는 치환기를 가질 수 있는 페닐기를 들 수 있다. 이들 각 기는, 일반식 (2-1)로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물과의 반응에 대해 불활성인 기이며, 반응에는 대부분 관여하지 않는 기이다.

[0334] 상기한 치환기로서의 알킬기의 구체예는, 상술한 Ar^1 및 Ar^2 에 있어서의 알킬기와 동일하다. 또, 치환기를 가질 수 있고, 헤테로 원자를 포함할 수 있는 환상 지방족 탄화수소기로는, 시클로헥실기, 시클로펜틸기, 시클로부틸기 등의 탄소수 4-6의 시클로알킬기, 이들 시클로알킬기의 탄소 원자의 1개 또는 2개 이상이 산소 원자 등의 헤테로 원자로 치환된 헤테로 환상 탄화수소기 등의 4-6원환의 환상 지방족 탄화수소기를 예시할 수 있다. 환상 지방족 탄화수소기 및 페닐기로 치환할 수 있는 기로는, 불소 원자, 저급 알킬기 등을 예시할 수 있다. 이 경우, 환상 지방족 탄화수소기 및 페닐기에 대한 치환기로서의 저급 알킬기로도, 상기한 저급 알킬기와 동일한 기를 예시할 수 있다. 이들 치환기는, 환상 지방족 탄화수소기 및 페닐기의 각각에 대해, 임의의 위치에 1개 또는 2개 이상 결합할 수 있다.

[0335] 상기 일반식 (8)로 표시되는 화합물 중에서, 봉산 화합물은, 상기 봉산 화합물이 탈수 축합한 화합물, 예를 들면, 환상 3량체로서도 이용할 수 있다. 상기 환상 3량체는, 보록신 화합물이라고 칭해지는 것이며, 하기 화학식으로 표시되는 것이다.



[0337] 상기한 일반식 (8)로 표시되는 화합물 중에서, 봉산 화합물의 구체예로는, 일반식 (8a):



[0339] 로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0340] 상기 일반식 (8a)에 있어서, $L^9 \sim L^{12}$ 는, 동일 또는 상이하며, 각각, 수소 원자, 또는 불소 원자를 나타낸다. A^4 는, 수소 원자, 불소 원자, 저급 알킬기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 페닐기를 나타낸다. D' 는, 상기 일반식 (8)에 있어서의 D 중에서, 봉산기를 나타낸다.

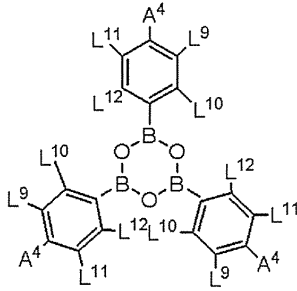
[0341] 상기 일반식 (8a)에 있어서의 저급 알킬기는, 일반식 (8)에 있어서의 치환기로서의 알킬기와 동일한 기를 예시할 수 있다. 일반식 (8a)에 있어서의 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 및 치환기를 가질 수 있는 페닐기로서도, 일반식 (8)에 있어서의 치환기로서 나타난 기와 동일한 기를 예시할 수 있다.

[0342] 또한, 상기 일반식 (8a)에 있어서의 벤젠환의 치환기인, $L^9 \sim L^{12}$ 및 A^4 의 치환 위치는, 상기 일반식 (8a)에 나타내는 위치로 한정되지 않고, 벤젠환의 임의의 위치로 치환할 수 있다. 상기 일반식 (8a)로 표시되는 봉산 화합물로는, 특히 A^4 가 D' 에 대해 파라 위치로 치환되어 있는 화합물이 바람직하다.

[0343] 상기 일반식 (8a)로 표시되는 봉산 화합물의 구체예로서, 페닐봉산, 4-플루오로페닐봉산, 4-메틸페닐봉산, 4-에틸페닐봉산, 4-프로필페닐봉산, 4-부틸페닐봉산, 4-페닐페닐봉산, 4-헥실페닐봉산, 4-시클로헥실봉산, 2-플루오로-4-프로필페닐봉산, 3-플루오로-4-프로필페닐봉산, 2,3-디플루오로-4-프로필페닐봉산, 4-(4-플루오로시클로헥실)-페닐봉산, 4-(4-프로필시클로헥실)페닐봉산, 4'-메틸비페닐봉산, 4'-에틸비페닐봉산, 4'-프로필비페닐봉산,

4'-부틸비페닐붕산, 4'-페닐비페닐붕산, 4'-헥실비페닐붕산, 2-플루오로-4'-프로필비페닐붕산, 3-플루오로-4'-프로필비페닐붕산, 2-플루오로-4'-펜틸비페닐붕산, 3-플루오로-4'-펜틸비페닐붕산 등을 예시할 수 있다.

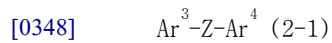
[0344] 상기 일반식 (8a)로 표시되는 붕산 화합물이 탈수 축합한 환상 3량체는, 하기 화학식으로 표시되는 것이다.



[0345]

[0346] (iii) 반응 방법

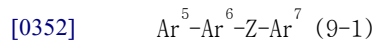
[0347] 본 발명에서는, 상기한 일반식 (2-1):



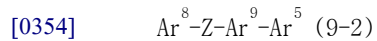
[0349] (식 중 Ar^3 및 Ar^4 는 상기와 동일)로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물과, 일반식 (8):



[0351] (식 중 Ar^5 및 D는 상기와 동일)로 표시되는 화합물을 반응시킴으로써, 커플링 반응이 발생하여, 하기 일반식 (9-1):



[0353] (식 중, Ar^5 및 Z는 상기와 동일하며, Ar^6 은, 치환기를 가질 수 있는 2가의 탄화수소기이며, Ar^7 은, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이다.)로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물, 또는 하기 일반식 (9-2):



[0355] (식 중, Ar^5 및 Z는 상기와 동일하며, Ar^9 는, 치환기를 가질 수 있는 2가의 탄화수소기이며, Ar^8 은, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기이다.)로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물이 얻어진다.

[0356] 상기 일반식 (9-1) 및 (9-2)에 있어서, Ar^6 및 Ar^9 로 표시되는 치환기를 가질 수 있는 2가의 탄화수소기는, 일반식 (2-1)에 있어서, Ar^3 또는 A^4 로 표시되는 기 중에서, 붕산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자를 갖는 기, 또는 붕산기를 갖는 기로부터, 상기 반응성을 갖는 기 혹은 원자, 또는 붕산기가 이탈한 2가의 기이며, 구체적으로는, 치환기를 가질 수 있는 아틸렌기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬렌기 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬렌기이다. 또, Ar^7 및 Ar^8 로 표시되는 기는, 각각 일반식 (2-1)에 있어서, Ar^3 또는 A^4 로 표시되는 기 중에서, 치환기를 가질 수 있는 방향환기, 치환기를 가질 수 있는 시클로알킬기, 또는 치환기를 가질 수 있는 알킬기에 대응하는 기이다.

[0357] 이 반응에 의해, 고가의 첨가제 등을 이용하지 않고, 비교적 저렴한 원료를 이용하여, 고수율로 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 얻을 수 있다.

[0358] 상기 반응에서는, 일반식 (8)로 표시되는 화합물의 사용량은, 일반식 (2-1)로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물 1몰에 대해, 0.5~2.0몰 정도로 하는 것이 바람직하고, 0.8~1.2몰 정도로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0359] 상기 반응은, 필요에 따라서 용매를 이용하여 행할 수 있다. 용매로는, 방향족 화합물, 지방족 탄화수소, 치환식 탄화수소, 지방족 에테르 화합물, 환상 에테르 화합물, 비프로톤성 극성 용매, 프로톤 용매를 사용하는 것이

바람직하다. 이들 중에서, 방향족 화합물로는, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 브로모벤젠 등을 예시할 수 있고, 지방족 탄화수소로는, 헥산, 헵탄 등을 예시할 수 있고, 지환식 탄화수소로는, 시클로헥산 등을 예시할 수 있고, 지방족 에테르 화합물로는, 디에틸에테르, DMG, 메틸-tert-부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등을 예시할 수 있고, 환상 에테르 화합물로는, 테트라히드로푸란(THF), 디옥산 등을 예시할 수 있다. 비프로톤성 극성 용매로는, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO), 아세트니트릴, 디메틸아세트아미드(DMAc) 등을 예시할 수 있다. 이들 용매는, 1종 단독 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수 있다.

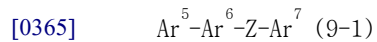
[0360] 용매의 사용량에 대해서는, 특별히 한정적이지는 않지만, 통상, 일반식 (2-1)로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물에 대해, 0~20배 질량 정도로 하면 된다.

[0361] 반응 온도에 대해서도 특별히 한정적이지는 않지만, 통상, 10°C~200°C의 범위가 바람직하다.

[0362] 상기한 커플링 반응은, 염기성 조건화로 행하는 것이 바람직하다. 염기로는, 알칼리 금속 수소화물, 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 알콕시드가 바람직하다. 염기의 사용량은, 일반식 (8)로 표시되는 붕산 화합물, 및 상기 붕산 화합물이 탈수 축합한 환상 3량체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 방향족 붕산 화합물 1몰에 대해, 0.8~4몰 정도로 하는 것이 바람직하다.

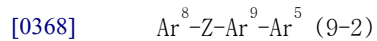
[0363] 상기한 커플링 반응은, 촉매의 존재하에 실시하는 것이 바람직하다. 촉매로는, 천이 금속 원자 단체(單體) 혹은 그들을 포함하는 것이 바람직하다. 특히, 니켈, 팔라듐, 백금 등의 금속 단체, 이들 중 적어도 1개를 포함하는 합금 등이 바람직하다. 또, 이들 금속을 활성탄에 담지시켜 이용해도 된다. 촉매의 사용량은, 일반식 (8)로 표시되는 붕산 화합물, 및 상기 붕산 화합물이 탈수 축합한 환상 3량체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 방향족 붕산 화합물 1몰에 대해, 0.0005~0.2몰 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0364] 이 반응에 의해, 일반식 (2-1)로 표시되는 화합물로부터, 고수율이며, 하기 일반식 (9-1):



[0366] (식 중, Ar^5 , Ar^6 , Ar^7 및 Z는 상기와 동일하다.)

[0367] 로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물, 또는 하기 일반식 (9-2):



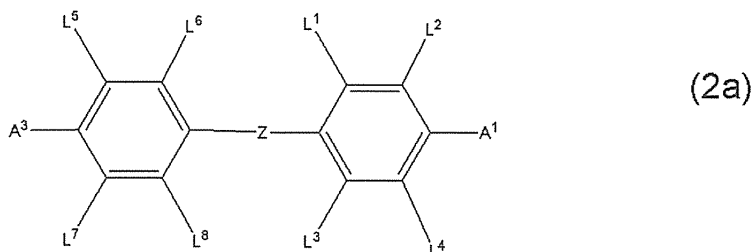
[0369] (식 중, Ar^5 , Ar^8 , Ar^9 및 Z는 상기와 동일하다.)

[0370] 로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 얻을 수 있다.

[0371] 본 발명에서는, 특히, 일반식 (2-1)에 있어서, Ar^3 이, 붕산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자를 치환기로서 갖는 기, 또는 붕산기를 치환기로서 갖는 기인 화합물을 원료로서 얻을 수 있는, 일반식 (9-1)의 화합물이 바람직하다.

[0372] 상기 반응에 있어서, 원료로서,

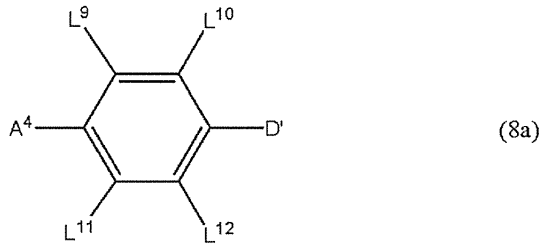
[0373] 일반식 (2a):



[0374]

[0375] (식 중, Z, L^1 ~ L^8 , A^1 및 A^3 은 상기와 동일하다.)

[0376] 로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 아릴 화합물, 및 일반식 (8a):



[0377]

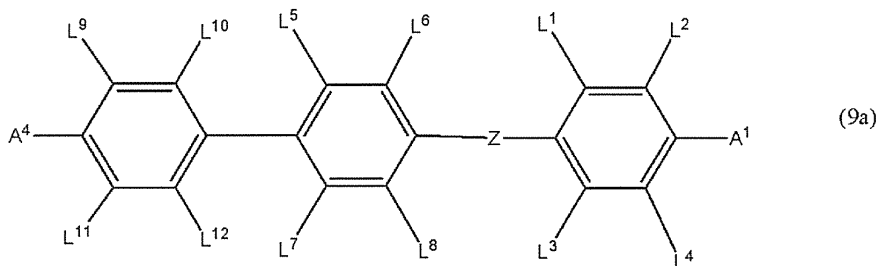
(식 중, Z, L⁹~L¹², A⁴ 및 D'는 상기와 동일하다.)

[0379]

로 표시되는 붕산 화합물, 및 상기 붕산 화합물이 탈수 축합한 환상 3량체로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종의 방향족 붕산 화합물을,

[0380]

이용하는 경우에는, 하기 일반식 (9a):



[0381]

(식 중, Z, L¹~L¹², A¹, 및 A⁴는 상기와 동일하다.)

[0383]

로 표시되는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 비아릴 화합물을 고수율로 얻을 수 있다.

[0384]

또한, 상기 일반식 (2a)로 표시되는 화합물 중에서, A³이 할로젠 원자(Br, Cl, I)인 화합물에 대해서는, 할로젠 원자를 붕산 화합물로 변환함으로써, 붕산기를 치환기로서 갖는 화합물로 변환할 수 있다. 이 화합물은, 예를 들면, 일반식 (8)에 있어서, D가 붕산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기 혹은 원자인 화합물과 반응시킴으로써, 대응하는 일반식 (9-1): Ar⁵-Ar⁶-Z-Ar⁷로 표시되는 화합물로 변환할 수 있다.

[0385]

상기한 방법으로 얻어지는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 비아릴 화합물은, 필요에 따라서, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피, 재결정 등의 공지의 방법에 따라 정제하여 회수할 수 있다.

발명의 효과

[0386]

본 발명에 의하면, 티오노카복실산 에스테르를 원료로서 이용하고, 이것을 5불화요오드와 반응시키는 방법에 의해서, 분리가 곤란한 불순물의 생성을 억제하여, 고순도의 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 양호한 수율로 얻을 수 있다.

[0387]

또한, 이 방법에서 이용하는 티오노카복실산 에스테르는, 할로젠화 티오카르보닐 화합물과 특정의 화합물을 반응시키는 방법에 의해서, 비교적 안전한 원료를 이용하여, 온화한 반응 조건으로, 양호한 수율로 얻을 수 있다. 이 때문에, 이 반응을 상기한 5불화요오드에 의한 불소화 반응과 조합함으로써, 안전성이 높은 원료를 이용하여, 비교적 간단한 반응 및 정제 공정에 의해서, 고수율로 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을 제조할 수 있다.

[0388]

또한, 상기 방법으로 얻어지는 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물에는, 특정의 붕산 화합물, 또는 붕산 화합물에 대해 반응성을 갖는 기를 갖는 화합물과 반응시킴으로써, 방향환기 등의 각종의 기를 도입할 수 있다.

[0389]

따라서, 상기한 반응 공정을 적절히 조합하여 실시함으로써, 액정 재료, 의약, 이들의 중간체 등으로서 유용한 각종의 옥시디플루오로메틸렌 골격을 갖는 화합물을, 비교적 저렴하고 안전한 원료를 이용하여, 간편한 공정에 의해서, 고순도의 화합물을 높은 수율로 얻는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0390] 이하, 실시예 및 참고예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0391] 실시예 1
- [0392] 불소 수지 용기에 3,5-디플루오로-4'-프로필비페닐-4-티오노카복실산 3,4,5-트리플루오로페닐에스테르(1.65g, 3.9mmol)를 넣고, 아세트산에틸(10mL)을 첨가하고, 또한 5불화요오드(IF₅)(0.86g, 3.9mmol), 및 트리에틸아민·3불산염(NEt₃-3HF)(0.62g, 3.9mmol)을 첨가하여 65℃에서 6시간 교반했다.
- [0393] 알칼리로 반응을 정지시키고, 유기층을 감압 증류 제거한 후, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피 및 재결정으로 정제를 행하여, 백색 고체의 4-[디플루오로-(3,4,5-트리플루오로페녹시)-메틸]-3,5-디플루오로-4'-프로필비페닐(1.50g, 3.5mmol)을 얻었다. 단리 수율은 90%, 순도는 99.88%였다.
- [0394] ¹H-NMR(CDCl₃) δ 7.47 (d, 2H, Ar), 7.28(d, 2H, Ar), 7.20 (d, 2H, Ar), 6.99(m, 2H, Ar), 2.64 (t, 2H, benzyl), 1.68(m, 2H, CH₂), 0.97(m, 3H, CH₃). ¹⁹F-NMR(CDCl₃) δ -58.85(t, 2F, CF₂O), -105.89 (m, 2F, Ar), -127.77 (m, 2F, Ar), -158.50 (m, 1F, Ar).
- [0395] 실시예 2
- [0396] 원료를 3,5-디플루오로-4'-펜틸비페닐-4-티오노카복실산 3,4,5-트리플루오로 페닐에스테르로 한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 반응 및 정제를 행하여, 백색 고체의 4-[디플루오로-(3,4,5-트리플루오로페녹시)-메틸]-3,5-디플루오로-4'-펜틸비페닐을 얻었다. 단리 수율은 89%, 순도는 99.90%였다.
- [0397] ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.50 (d, 2H, Ar), 7.28 (d, 2H, Ar), 7.21 (d, 2H, Ar), 6.94 (m, 2H, Ar), 2.60 (t, 2H, benzyl), 1.71 (m, 2H, CH₂), 1.40 (m, 2H, CH₂), 1.30 (m, 2H, CH₂), 0.90 (t, 3H, CH₃). ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ -58.88(t, 2F, CF₂O), -105.90 (m, 2F, Ar), -127.77 (m, 2F, Ar), -158.49 (m, 1F, Ar).
- [0398] 실시예 3
- [0399] (i) 아릴티오노카복실산 아릴에스테르의 제조 공정
- [0400] 200mL 3구 플라스크를 질소 치환하고, 1-브로모-3,5-디플루오로벤젠(10.0g, 51.8mmol)과 테트라히드로푸란(THF)(9mL)을 첨가했다. -78℃로 냉각하고, 리튬디소프로필아미드(THF/헵탄/에틸벤젠 용액, 34.5mL, 51.8mmol)를 첨가하고, 또한 CuCl(5.13g, 51.8mmol)을 첨가해 1시간 교반했다. 그 다음에, 3,4,5-트리플루오로페닐-클로로티오포르메이트(11.7g, 51.8mmol)를 첨가해 1시간 교반하고, 반응을 종료시켰다.
- [0401] 반응액을 톨루엔/염산수로 추출하고, 유기층을 감압 증류 제거했다. 얻어진 고체를 재결정으로 정제하여, 황색 고체의 4-브로모-2,6-디플루오로-티오노안식향산 3,4,5-트리플루오로페닐에스테르(16.5g, 43.0mmol)를 얻었다. 단리 수율은 83%였다.
- [0402] ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.22(m, 2H, Ar), 6.85(m, 2H, Ar). ¹⁹F-NMR(CDCl₃) δ -111.52 (d, 2F, Ar), -132.73 (m, 2F, Ar), -162.50 (m, 1F, Ar).
- [0403] (ii) 아릴티오노카복실산 아릴에스테르의 불소화 공정
- [0404] 상기 공정(i)에서 얻은 4-브로모-2,6-디플루오로티오노안식향산 3,4,5-트리플루오로페닐에스테르(10g, 26.1mmol)와 아세트니트릴(15mL)을 불소 수지 용기에 첨가하고, 또한 5불화요오드(IF₅)(5.79g, 26.1mmol), 및 트리에틸아민·3불산염(NEt₃-3HF)(4.20g, 26.1mmol)을 첨가하여 65℃에서 4시간 교반했다.
- [0405] 그 후에는 실시예 1과 동일하게 정제를 행하여, 백색 고체의 4-[디플루오로-(3,4,5-트리플루오로페녹시)-메틸]-1-브로모-3,5-디플루오로벤젠(8.92g, 22.9mmol)을 얻었다. 단리 수율은 88%, 순도는 99.82%였다.
- [0406] ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.19(m, 2H, Ar), 6.94(m, 2H, Ar). ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ -62.98 (t, 2F, CF₂O), -109.82 (m, 2F, Ar), -133.23 (m, 2F, Ar), -163.75 (m, 1F, Ar).

- [0407] (iii) 커플링 반응 공정
- [0408] 200mL 3구 플라스크에, 상기 공정 (ii)에서 얻은 4-[디플루오로-(3,4,5-트리플루오로-페녹시)-메틸]-1-브로모-3,5-디플루오로벤젠(10.0g, 25.7mmol), 4-프로필페닐붕산(4.63g, 28.3mmol), K₂CO₃(8.51g, 61.7mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(148mg, 0.129mmol), 2-디시클로헥실포스피노-2',6'-디메톡시비페닐(53.6mg, 0.129mmol)을 순서대로 넣고 계 내를 질소 치환한 후, 탈기한 DMAc(10mL)와 탈기한 물(30mL)을 첨가하여, 반응액 온도 85℃에서 5시간 교반했다. 얻어진 조(粗)체를 톨루엔으로 추출하고, 유기상을 NaHCO₃ 수용액, 물로 세정한 후, 농축했다. 얻어진 조체를 실리카 크로마토그래피 및 재결정에 의해 정제하여, 백색 고체의 4-[디플루오로-(3,4,5-트리플루오로페녹시)-메틸]-3,5-디플루오로-4'-프로필비페닐(9.03g, 21.1mmol)을 얻었다. 이하의 각종 스펙트럼 데이터의 측정 결과는 해당 화합물의 구조를 강하게 지지하는 것이었다.
- [0409] ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.47 (d, 2H, Ar), 7.28 (d, 2H, Ar), 7.20 (d, 2H, Ar), 6.99 (m, 2H, Ar), 2.64 (t, 2H, benzyl), 1.68 (m, 2H, CH₂), 0.97 (m, 3H, CH₃). ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ -58.85(t, 2F, CF₂O), -105.89 (m, 2F, Ar), -127.77 (m, 2F, Ar), -158.50 (m, 1F, Ar).
- [0410] 실시예 3-2
- [0411] 반응기에, 4-[디플루오로-(3,4,5-트리플루오로-페녹시)-메틸]-3,5-디플루오로페닐붕산(5.0g, 14.1mmol), 1-브로모-4-프로필벤젠(2.55g, 12.8mmol), K₂CO₃(4.25g, 30.7mmol), 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB)(412mg, 1.28mmol), 비스(디-tert-부틸(4-디메틸아미노페닐)포스핀)디칼로로팔라듐(II)(9.1mg, 0.0128mmol)을 순서대로 넣고 계 내를 질소 치환한 후, 탈기한 DMAc(3.8mL)와 탈기한 물(11.3mL)을 첨가하여, 반응액 온도 85℃에서 4시간 교반했다. 얻어진 조체를 정제하여, 백색 고체의 4-[디플루오로-(3,4,5-트리플루오로페녹시)-메틸]-3,5-디플루오로-4'-프로필비페닐(4.84g, 11.3mmol)을 얻었다. 단리 수율은 88.3%였다. 이하의 각종 스펙트럼 데이터의 측정 결과는 해당 화합물의 구조를 지지하는 것이었다.
- [0412] ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.47 (d, 2H, Ar), 7.28 (d, 2H, Ar), 7.20 (d, 2H, Ar), 6.99 (m, 2H, Ar), 2.64 (t, 2H, benzyl), 1.68 (m, 2H, CH₂), 0.97 (m, 3H, CH₃). ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ -58.85(t, 2F, CF₂O), -105.89 (m, 2F, Ar), -127.77 (m, 2F, Ar), -158.50 (m, 1F, Ar).
- [0413] 실시예 4
- [0414] (i) 아릴티오노카복실산 아릴에스테르의 제조 공정
- [0415] 질소 치환한 200mL 3구 플라스크에 금속 마그네슘(0.95g, 39.2mmol)과, THF(10mL)를 넣고, 또한 소량의 요오드를 첨가해 교반했다. p-브로모클로로벤젠(5.00g, 26.1mmol)을 실온에서 첨가한 후 천천히 교반했다. 환류 하에서 8시간 교반한 후, 실온으로 냉각해 4-클로로페닐마그네슘브로마이드(그리나르 시약)의 THF 용액을 얻었다. 그 다음에, 3,4,5-트리플루오로페닐-클로로티오포르메이트(5.92g, 26.1mmol)를 첨가해 1시간 교반하고, 반응을 종료시켰다.
- [0416] 그 후에는 실시예 3과 동일하게 정제하여, 황색 고체의 4-클로로티오노안식향산-3,4,5-트리플루오로페닐에스테르(6.72g, 22.2mmol)를 얻었다. 단리 수율은 85%였다.
- [0417] ¹H-NMR(CDCl₃) δ 8.07 (m, 2H, Ar), 7.51 (m, 2H, Ar), 7.17 (m, 2H, Ar). ¹⁹F-NMR(CDCl₃) δ -132.85 (Ar, 2F), -162.58 (Ar, 1F).
- [0418] (ii) 아릴티오노카복실산 아릴에스테르의 불소화 공정
- [0419] 상기 공정에서 얻어진 4-클로로티오노안식향산 3,4,5-트리플루오로페닐에스테르를 이용하는 것 이외에는, 실시예 3의 아릴티오노카복실산 아릴에스테르의 불소화 공정과 동일하게 하여, 반응 및 정제를 행했다.
- [0420] 그 결과, 백색 고체의 4-[디플루오로-(3,4,5-트리플루오로페녹시)-메틸]-1-클로로벤젠이 얻어졌다. 단리 수율은 92%, 순도는 99.86%였다.
- [0421] ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.42 (m, 2H, Ar), 7.39 (m, 2H, Ar), 6.96 (m, 2H, Ar). ¹⁹F-NMR(CDCl₃) δ -62.03 (d, 2F,

CF₂O), -134.49 (m, 2F, Ar), -163.56 (m, 1F, Ar).

[0422] (iii) 커플링 반응 공정

[0423] 200mL sus계의 오토클레이브에, 상기 공정 (ii)에서 얻어진 4-[디플루오로-(3,4,5-트리플루오로페녹시)-메틸]- (10.0g, 32.4mmol), 4-(4-프로필시클로헥실)페닐붕산(4(8.37g, 34.0mmol), K₂CO₃(13.43g, 97.2mmol), 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB)(522mg, 1.62mmol), 비스(디-tert-부틸(4-디메틸아미노페닐)포스핀)디클로로팔라듐 (II)(22.9mg, 0.0324mmol)을 순서대로 넣고 계 내를 질소 치환한 후, 탈기한 DMAc(10mL)와 탈기한 물(30mL)을 첨가하여, 반응액 온도 98℃에서 5시간 교반했다. 그 후에는 실시예 3의 공정 (iii)과 동일하게 정제하여, 백색 고체의 4-[디플루오로-(3,4,5-트리플루오로페녹시)-메틸]-4'-(4-프로필시클로헥실)비페닐(13.2g, 27.9mmol)을 얻었다. 단리 수율은 86%였다. 이하의 각종 스펙트럼 데이터의 측정 결과는 해당 화합물의 구조를 강하게 지지하는 것이었다.

[0424] ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.54 (m, 2H, Ar), 7.46 (m, 2H, Ar), 7.42 (m, 2H, Ar), 7.39 (d, 2H, Ar), 6.88 (d, 2H, Ar), 6.99 (m, 2H, Ar), 2.69 (m, 1H, Cy), 1.79 (m, 2H, Cy), 1.84 (m, 1H, Cy), 1.31 (m, 2H, Cy), 1.27 (t, 2H, CH₂), 1.15 (m, 2H, CH₂), 0.88 (m, 3H, CH₃). ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ -63.00 (t, 2F, CF₂O), -132.70 (d, 2F, Ar), -164.40 (t, 1F, Ar).

[0425] 실시예 5

[0426] (i) 아틸티오노카복실산 아틸에스테르의 제조 공정

[0427] 200mL 3구 플라스크를 질소 치환하고, 1-클로로-3,5-디플루오로벤젠(10.0g, 67.3mmol)과 테트라히드로푸란 (THF)(9mL)을 첨가했다. -78℃로 냉각하고, n-부틸리튬헵탄 용액(46.0mL, 69.0mmol)을 첨가하고, 또한 CuCl(6.66g, 67.3mmol)을 첨가하여 1시간 교반했다. 그 다음에, 3,4,5-트리플루오로페닐-클로로티오포레이트 (15.2g, 67.3mmol)를 첨가해 1시간 교반하고, 반응을 종료시켰다.

[0428] 그 후에는 실시예 3의 공정 (i)과 동일하게 정제하여, 황색 고체의 4-클로로-2,6-디플루오로-티오노안식향산 3,4,5-트리플루오로페닐에스테르(20.0g, 59.2mmol)를 얻었다. 단리 수율은 88%였다.

[0429] ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.06 (d, 2H, Ar), 6.85 (m, 2H, Ar). ¹⁹F-NMR(CDCl₃) δ -111.32 (d, 2F, Ar), -132.73 (m, 2F, Ar), -162.50 (m, 1F, Ar).

[0430] (ii) 아틸티오노카복실산 아틸에스테르의 불소화 공정

[0431] 상기 공정 (i)에서 얻은 4-클로로-2,6-디플루오로티오노안식향산 3,4,5-트리플루오로페닐에스테르를 이용하는 것 이외에는, 실시예 3의 공정 (ii)와 동일하게 하여, 반응 및 정제를 행했다.

[0432] 그 결과, 백색 고체의 4-[디플루오로-(3,4,5-트리플루오로페녹시)-메틸]-1-클로로-3,5-디플루오로벤젠을 얻었다. 단리 수율은 90%, 순도는 99.85%였다.

[0433] ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.05 (d, 2H, Ar), 6.96 (m, 2H, Ar). ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ -62.94(t, 2F, CF₂O), -109.74(m, 2F, Ar), -133.30(m, 2F, Ar), -163.88(m, 2F, Ar).

[0434] (iii) 커플링 반응 공정

[0435] 200mL 3구 플라스크에, 상기 공정 (ii)에서 얻은 4-[디플루오로-(3,4,5-트리플루오로페녹시)-메틸]-1-클로로-3,5-디플루오로벤젠(10.1g, 29.3mmol), 4-프로필 페닐붕산(5.01g, 30.8mmol), K₂CO₃(12.1g, 87.9mmol), 테트라부틸암모늄브로마이드(TBAB)(472mg, 1.47mmol), 비스(디-tert-부틸(4-디메틸아미노페닐)포스핀)디클로로팔라듐 (II)(20.7mg, 0.0293mmol)을 순서대로 넣고 계 내를 질소 치환한 후, 탈기한 물(40mL)을 첨가하여, 반응액 온도 90℃에서 3시간 교반했다. 그 후에는 실시예 3의 공정 (iii)과 동일하게 정제하여, 백색 고체(11.0g, 25.6mmol)를 얻었다. 이하의 각종 스펙트럼 데이터의 측정 결과는 실시예 3과 완전히 동일한 측정 결과이며, 해당 화합물의 구조를 강하게 지지하는 것이었다.

[0436] ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.47 (d, 2H, Ar), 7.28 (d, 2H, Ar), 7.20 (d, 2H, Ar), 6.99 (m, 2H, Ar), 2.64 (t, 2H,

benzyl), 1.68 (m, 2H, CH₂), 0.97 (m, 3H, CH₃). ¹⁹F-NMR (CDCl₃) δ -58.85(t, 2F, CF₂O), -105.89 (m, 2F, Ar), -127.77 (m, 2F, Ar), -158.50 (m, 1F, Ar).

[0437] 비교예 1 원료로서 (4-메톡시페닐)티오아세트산 0-에틸(2.1g, 10mmol)을 이용하고, 이것을 불소 수지 용기에 넣고, 아세트산에틸(8mL)을 첨가하고, 또한 5불화요오드(IF₅)(2.66g, 12mmol), 트리에틸아민·3불산염(NEt₃-3HF)(1.93g, 12mmol)을 첨가해 실온에서 2.5h 교반시켰다. 그 후에는 실시예 1과 동일한 방법으로 정제를 행했다.

[0438] 그 결과, 1-(2-에톡시-2,2-디플루오로에틸)-4-메톡시벤젠을 포함하는 백색 고체(1.8g)가 얻어졌지만, 생성물에는, 불순물로서, 원료 화합물의 벤질 위치에 요오드가 부가한 1-(2-에톡시-2,2-디플루오로-1-요오도에틸)-4-메톡시벤젠이 포함되어 있고, GC 순도는 95.20%였다. 이 불순물은, 일반적인 정제 방법으로는 제거가 곤란하여, 액정용 화합물 등으로서의 용도로는 부적절했다.

[0439] 이에 대해, 실시예 1~5의 불소화 공정의 결과로부터 분명한 바와 같이, 아릴티오노카복실산 아릴에스테르를 원료로 하여 5불화요오드로 불소화한 경우에는, 실리카 겔컬럼 크로마토그래피 및 재결정이라는 일반적인 정제 방법에 의해서, 불순물이 거의 완전히 제거되어, 매우 고순도의 생성물이 용이하게 얻어졌다.